

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-315580

(P2000-315580A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 1 5	C 0 9 K 11/06	6 1 5
	6 2 0		6 2 0
	6 2 5		6 2 5
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-124478

(22) 出願日 平成11年4月30日 (1999. 4. 30)

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 川村 久幸

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 細川 地潮

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 AB15 CA01

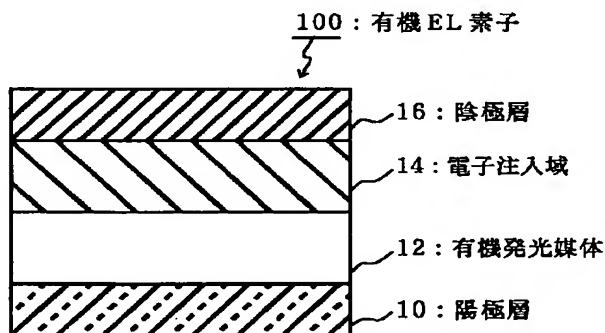
CB01 DA00 DB03 EB00 FA01

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 駆動電圧が低く、発光輝度が高い有機EL素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも陽極層、有機発光媒体、および陰極層を順次に積層した有機EL素子において、有機発光媒体が低分子有機発光物質からなり、陽極層との界面付近の低分子有機発光物質を酸化する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも陽極層、有機発光媒体、および陰極層からなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、

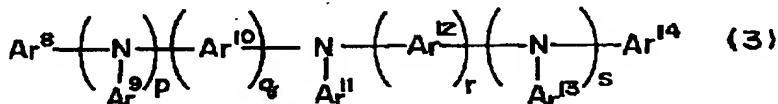
前記有機発光媒体が低分子有機発光物質からなり、陽極層との界面付近の低分子有機発光物質が酸化してあることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】 前記有機発光媒体が酸化性ドーパントを含むことを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記酸化性ドーパントを、前記陽極層との界面付近の低分子有機発光物質中に局在させて含むことを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記酸化性ドーパントが、キノン誘導体、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、ハロゲン化金属塩、ルイス酸塩、有機酸塩、およびフラーレン類からなる群から選択される少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記低分子有機発光物質の平均分子量を2000以下の値とすることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。



【一般式(3)中、 $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{13}$ は、炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^8$ および $\text{Ar}^{14}$ は、それぞれ水素原子または炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{14}$ の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ は、それぞれ0または1である。】

【請求項7】 前記有機発光媒体における電子移動度を $\mu_e$ 、正孔移動度を $\mu_h$ としたときに、下記条件を満足することを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。 $\mu_h > \mu_e > \mu_h / 1000$

【請求項8】 請求項1～7のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、前記陽極層との界面付近の低分子有機発光物質を酸化する工程を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

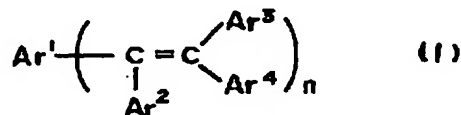
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」とも称する。）に関する。さらに詳しくは、民生用および工業用の表示機器（ディスプレイ）あるいはプリンターヘッド

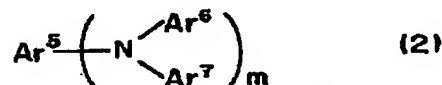
【請求項6】 前記低分子有機発光物質が、下記一般式(1)～(3)で表されるいずれか一つのスチリル基を有する化合物であることを特徴とする請求項1～5の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】



【一般式(1)中、 $\text{Ar}^1$ は、炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、および $\text{Ar}^4$ は、それぞれ水素原子または炭素数が6～40の芳香族基であって、少なくとも一つは芳香族基であり、縮合数 $n$ は、1～6の整数である。】

【化2】



【一般式(2)中、 $\text{Ar}^5$ は、炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^6$ および $\text{Ar}^7$ は、それぞれ水素原子または炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^6$ 、 $\text{Ar}^7$ および $\text{Ar}^8$ の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数 $m$ は、1～6の整数である。】

【化3】

の光源等に用いて好適な有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の有機EL素子の一例が、文献1：「低駆動電圧厚膜有機EL素子」、谷口彬雄著、M&B E Vol. 10, No. 1 (1999)に開示されている。この文献1に開示された有機EL素子40は、図4に示されるように、陰極層42と透明電極である陽極層44との間に、陰極層42から順次に電子輸送層46、有機発光層48が設けられている。そして、有機発光層48には、低電圧駆動を目的として、トリフェニルアミン単位を含むポリカーボネート樹脂に、アクセプター性ドーパントを0.1～30重量%程度の配合量でドーピングしてある。このアクセプター性ドーパントとしては、ヨウ素、塩化アンチモン、クロラニル、TCNQ、TNE、TBPAH、CEBTFB等が使用されている。

【0003】また、図5に示すように、従来の有機EL素子の他例が、文献2：「特開平4-297076号公報」に開示されている。この文献2に開示された有機EL素子60は、陰極層58と透明電極である陽極層50との間に、三層の有機膜52、54および56を挟んだ有機膜積層体を有している。そして、低い駆動電圧にお

いて、高い発光輝度（発光効率）を得ることを目的として、陰極層 58 と接する第 1 の有機膜 52 には、ドナー性不純物がドーピングされており、一方、陽極層 50 と接する第 2 の有機膜 54 にはアクセプタ不純物がドーピングされている。このアクセプタ不純物としては、CN 置換化合物およびキノン化合物（例えばクロラニル）が使用されている。そして、第 1 の有機膜 52 と第 2 の有機膜とに挟まれた第 3 の有機膜を発光層 56 としている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、文献 1 に開示された有機 EL 素子 40 は、有機発光材料であるポリカーボネート樹脂が高分子材料であって、アクセプター性ドーパントを均一に分散できないためと思われるが、TCNQ、クロラニル、CEBTFB 等を用いた場合に、これらが結晶化して、有機 EL 素子を実質的に作製することが出来ないという問題が見られた。

【0005】また、文献 2 に開示された第 2 の有機膜 54 は、正孔注入層としての機能を発揮しているが、この第 2 の有機膜 54 において、アクセプタ不純物として用いている CN 置換化合物やキノン化合物は、アクセプター性が強く、その電子親和力は 3.7 eV 以上と高い値である。したがって、これらのアクセプタ不純物は、低イオン化ポテンシャルである発光材料と反応して、電荷移動錯体または励起錯体（エキシプレックス）を形成しやすい傾向がある。そのため、有機 EL 素子の発光輝度が低下したり、寿命が短いという問題があった。

【0006】そこで、本発明の発明者らは上記問題を鋭意検討したところ、有機発光媒体に低分子有機発光物質を用いることにより、凝集力の強い酸化性ドーパントを用いた場合であっても結晶化を効率的に防止することができることを見出した。すなわち、酸化性ドーパント等を用いて、陽極層との界面付近の低分子有機発光物質を部分的に酸化させることにより、低分子有機発光物質が陽極層と直接接触する場合と比較して正孔注入性を向上させることができる。よって、本発明は、正孔注入層を設けることなく、駆動電圧が低く、発光輝度が高い有機 EL 素子およびこのような有機 EL 素子が効率的に得られる製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の有機 EL 素子の態様によれば、少なくとも陽極層、有機発光媒体、および陰極層からなる構造を有する有機エレクトロルミネセンス素子において、有機発光媒体が低分子有機発光物質からなり、陽極層との界面付近の低分子有機発光物質が酸化してあることを特徴とする。このように構成すると、陽極層と、酸化した低分子有機発光物質とが接触することになり、正孔の注入性が良好となるため、有機 EL 素子の低電圧駆動が容易となる。また、有機発光媒体に低分子有機発光物質を用いているため、容易に酸化しやすいという利点も得られる。なお、有機発光媒体が正

孔注入機能や正孔輸送機能を有する層を含む場合には、これらの層の界面を酸化させることにする。

【0008】また、本発明の有機 EL 素子を構成するにあたり、有機発光媒体が低分子有機発光物質および酸化性ドーパントを含むことを特徴としている。このように構成すると、酸化性ドーパントにより低分子有機発光物質が強制的に酸化されるため、正孔の注入性が良好となり、有機 EL 素子の低電圧駆動が容易となる。また、低分子有機発光物質を用いているため、酸化性ドーパントを均一に混合することができ、酸化性ドーパントの結晶化を有効に防止することができる。

【0009】また、本発明の有機 EL 素子を構成するにあたり、酸化性ドーパントを陽極層と有機発光媒体との界面付近における低分子有機発光物質中に局在させて含むことが好ましい。このように構成すると、酸化性ドーパントの使用量を可及的に少なくすることができ、正孔の注入性の良好さを維持したままで、酸化性ドーパントの結晶化による影響を有効に防止することができる。なお、陽極層と有機発光媒体との界面付近とは、好ましくは、有機発光媒体の界面から、例えば厚さ 1～200 Å の範囲内の領域を意味する。

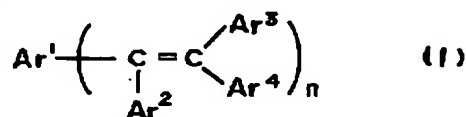
【0010】また、本発明の有機 EL 素子を構成するにあたり、酸化性ドーパントが、キノン誘導体、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、ハロゲン化金属塩、ルイス酸塩、フラーレン類、および有機酸塩からなる群から選択される少なくとも一つの化合物であることが好ましい。これらの酸化性ドーパントであれば、適当な酸化力を有するとともに、低分子有機発光物質と混合されることにより、自身の結晶化を有効に防止することができる。

【0011】また、本発明の有機 EL 素子を構成するにあたり、低分子有機発光物質の平均分子量を 2000 以下の値とすることが好ましい。このような低分子有機発光物質を用いれば、酸化性ドーパントをより均一に混合することができ、酸化性ドーパントの結晶化を有効に防止することができる。また、酸化性ドーパントにより容易に自身が酸化されて、正孔の注入性を向上させることができる。

【0012】また、本発明の有機 EL 素子を構成するにあたり、有機発光媒体に、下記一般式（1）～（3）で表されるいずれか一つのスチリル基を有する低分子有機発光物質を含むことが好ましい。

#### 【0013】

##### 【化 4】

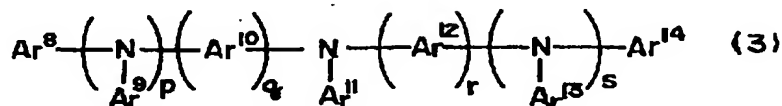
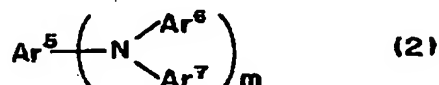


【0014】〔一般式（1）中、 $\text{Ar}^1$  は、炭素数が 6～40 の芳香族基であり、 $\text{Ar}^2$ 、 $\text{Ar}^3$ 、および  $\text{Ar}^4$

は、それぞれ水素原子または炭素数が6～40の芳香族基であって、少なくとも一つは芳香族基であり、縮合数nは、1～6の整数である。]

【0015】

【化5】



【0018】[一般式(3)中、 $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{13}$ は、炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^8$ および $\text{Ar}^{14}$ は、それぞれ水素原子または炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{14}$ の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数p、q、r、sは、それぞれ0または1である。]

【0019】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、有機発光媒体における電子移動度を $\mu_e$ 、正孔移動度を $\mu_h$ としたときに、下記条件を満足することが好ましい。

$$\mu_h > \mu_e > \mu_h / 1000$$

このように構成することにより、有機発光媒体において電子と、正孔とを効率的に再結合させることができ、低電圧の電圧印加であっても高い発光輝度を得ることができる。なお、有機発光材料における電子移動度( $\mu_e$ )および正孔移動度( $\mu_h$ )は、タイムオブフライト(TOF)法を用いて、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ V/cm} \cdot \text{s}$ の直流電圧を印加した条件で測定することができる。

【0020】また、本発明の別の態様は、上述したいずれかの有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法であり、陽極層との界面付近における有機発光媒体の低分子有機発光物質を酸化する工程を含むことを特徴とする。このように製造方法を実施すると、陽極層との界面付近における低分子有機発光物質が酸化されて、正孔の注入性が良好となるため、有機EL素子の低電圧駆動が容易となる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、この発明の実施の形態について説明する。なお、参照する図面は、この発明が理解できる程度に各構成成分の大きさ、形状および配置関係を概略的に示してあるに過ぎない。したがって、この発明は図示例にのみ限定されるものではない。また、図面では、断面を表すハッチングを省略する場合がある。

【0022】[第1の実施形態] まず、図1を参照して、本発明の有機EL素子における第1の実施形態について説明する。図1は、有機EL素子100の断面図であり、陽極層10、有機発光媒体12、陰極層16を、

【0016】[一般式(2)中、 $\text{Ar}^5$ は、炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^6$ および $\text{Ar}^7$ は、それぞれ水素原子または炭素数が6～40の芳香族基であり、 $\text{Ar}^5$ 、 $\text{Ar}^6$ および $\text{Ar}^7$ の少なくとも一つはスチリル基で置換されており、縮合数mは、1～6の整数である。]

【0017】

【化6】

基板上(図示せず。)に順次に積層した構造を有していることを表している。そして、第1の実施形態では、有機発光媒体12を低分子有機発光物質および酸化性ドーパントから構成している。以下、第1の実施形態における特徴的な部分である有機発光媒体12について中心に説明する。したがって、その他の構成部分、例えば、陽極層10や陰極層16の構成や製法については、一般的な構成を採ることができるため、簡単に説明するものとする。

【0023】(1) 有機発光媒体

(低分子有機発光物質) 有機発光媒体の構成材料として使用する低分子有機発光物質は、以下の3つの機能を併せ持つことが好ましい。

(a) 電荷の注入機能：電界印加時に陽極あるいは正孔注入層から正孔を注入することができる一方、陰極層あるいは電子注入域から電子を注入することができる機能

(b) 輸送機能：注入された正孔および電子を電界の力で移動させる機能

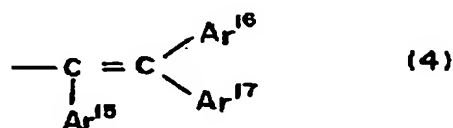
(c) 発光機能：電子と正孔の再結合の場を提供し、これらを発光につなげる機能

ただし、上記(a)～(c)の各機能全てを併せもつことは、必ずしも必要ではなく、例えば正孔の注入輸送性が電子の注入輸送性より大きく優れているものの中にも有機発光材料として好適なものがある。

【0024】したがって、本発明においては、有機発光媒体に上述した一般式(1)～(3)で表されるスチリル基を有する低分子有機発光物質(芳香族環化合物と称する場合がある。)を使用することが好ましい。なお、スチリル基としては、下記一般式(4)で表されるスチリル基が好ましい。

【0025】

【化7】



【0026】[一般式(4)中、 $\text{Ar}^{15}$ 、 $\text{Ar}^{16}$ 、および

Ar<sup>17</sup>は、それぞれ水素原子または炭素数が6～40の芳香族基である。]

【0027】また、一般式(1)～(3)で表される低分子有機発光物質において、炭素数が6～40の芳香族基のうち、好ましい核原子数5～40のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル、フェナンスリル、ピレニル、クリセニル、コロニル、ビフェニル、ターフェニル、ピローリル、フラニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、オキサジアゾリル、ジフェニルアントラニル、インドリル、カルバゾリル、ピリジル、ベンゾキノリル等が挙げられる。なお、炭素数が6～40の芳香族基は、さらに置換基により置換されているのも良く、好ましい置換基として、炭素数1～6のアルキル基(エチル基、メチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1～6のアルコキシ基(エトキシ基、メトキシ基、i-プロポキシ基、n-プロポキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、核原子数5～40のアリール基、核原子数5～40のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数5～40のアリール基を有するエステル基、炭素数1～6のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子が挙げられる。また、一般式(1)～(3)で表される低分子有機発光物質において、好ましい核原子数5～40のアリーレン基としては、フェニレン、ナフチレン、アントラニレン、フェナンスリレン、ピレニレン、クリセニレン、コロニレン、ビフェニレン、ターフェニレン、ピローリレン、フラニレン、チオフェニレン、ベンゾチオフェニレン、オキサジアゾリレン、ジフェニルアントラニレン、インドリレン、カルバゾリレン、ピリジレン、ベンゾキノリレン等が挙げられる。

【0028】また、有機発光媒体に、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤や、スチリルベンゼン系化合物、8-キノリノール誘導体を配位子とする金属錯体を併用することも好ましい。また、ジスチリルアリーレン骨格の有機発光材料、例えば4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル等をホストとし、当該ホストに青色から赤色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいはホストと同様の蛍光色素をドーブした材料を併用することも好適である。

【0029】また、優れた密着性が得られ、有機発光媒体にスムーズに電子が移動できるとともに、機械的強度を向上させることができる観点から、陰極と有機発光媒体との間に電子注入域、あるいは陽極と有機発光媒体との間に正孔注入域を設けてもよい。この時、この電子注入域あるいは正孔注入域の構成材料と有機発光媒体の構成材料とを部分的に一致させることが好ましい。すなわ

ち、有機発光媒体と電子注入域あるいは有機発光媒体と正孔注入域とに、上述した一般式(1)～(3)で表される芳香族環化合物をそれぞれ使用することが好ましい。なお、有機発光媒体に電子注入域を設けた場合には、同一種類の芳香族環化合物を使用することが好ましい。例えば、有機発光媒体において、同一種類の芳香族環化合物を50重量%以上使用することが好ましく、60重量%以上使用することがより好ましい。

【0030】(酸化性ドーパント)有機発光媒体に添加する酸化性ドーパント(アクセプター性ドーパントと称する場合がある。)としては、有機発光媒体を部分的にでも酸化可能な化合物であれば使用可能であるが、好ましくは、キノン誘導体、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、ハロゲン化金属塩、ルイス酸塩、および有機酸塩からなる群から選択される少なくとも一つの化合物である。これらの化合物は、適当な酸化力を有するとともに、低分子有機発光物質の結晶化を増長させることが少ないためである。より具体的には、好ましい酸化性ドーパントとして、塩化アンチモン(SbCl<sub>3</sub>)、C6O(フラレーン)、チオケトン、TCNQ(7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン)、TCNE(テトラシアノエチレン)、キノン誘導体、弗化ホウ素、トリフェニルボラン等が挙げられる。すなわち、本発明では、凝集力が強い酸化性ドーパント、例えばTCNQを用いた場合でも、低分子有機発光物質と均一に混合するため、酸化性ドーパントの結晶化を有効に防止することができる。

【0031】また、酸化性ドーパントの添加量を、有機発光媒体を構成する材料全体を100重量%としたときに、0.01～50重量%の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、酸化性ドーパントの添加量が、0.01重量%未満となると、酸化が不十分となり、有機EL素子の低電圧駆動が困難となったり、あるいは発光輝度が低下したりする場合があるためである。一方、酸化性ドーパントの添加量が50重量%を超えると、逆に、発光輝度が低下したり、寿命が短くなる場合があるためである。したがって、発光輝度等のバランスがより良好となる観点から、酸化性ドーパントの添加量を0.2～30重量%の範囲内の値とすることがより好ましく、0.5～10重量%の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0032】また、酸化性ドーパントの添加量に関して、低分子有機発光物質と酸化性ドーパントとの添加比率を1:1～20:1(モル比)の範囲内の値とすることが好ましい。低分子有機発光物質と酸化性ドーパントとの添加比率がこれらの範囲外となると、有機EL素子の発光輝度が低下したり、寿命が短くなる傾向がある。したがって、低分子有機発光物質と酸化性ドーパントとの添加比率を1:1～10:1(モル比)の範囲内の値とすることがより好ましく、1:1～5:1の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0033】また、酸化性ドーパントは、有機発光媒体中に均一分散している必要は必ずしもなく、むしろ酸化性ドーパントを陽極層との界面付近に局在させて含むことが好ましい。このように構成すると、同一の酸化効果を得るためには、酸化性ドーパントの使用量を可及的に少なくすることができる。したがって、正孔の注入性の良好さを維持したままで、低分子有機発光物質の結晶化を有効に防止することができる。なお、酸化性ドーパントを陽極層との界面付近に局在させた場合、同一の酸化程度を得るために、酸化性ドーパントの使用量を少なくすることができる。

【0034】（形成方法）次に、有機発光媒体を形成する方法について説明する。例えば、蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法を適用することができる。また、上述したように、正孔注入域と有機発光媒体とは、同一方法で形成することが好ましく、例えば、正孔注入域を蒸着法で製膜する場合には、有機発光媒体も蒸着法で製膜することが好ましい。

【0035】また、有機発光媒体は、気相状態の材料化合物から沈着されて形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化されて形成された膜である、分子堆積膜とすることが好ましい。通常、この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは、凝集構造や高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。さらには、樹脂等の結着剤と有機発光材料とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法等により薄膜化することによっても、有機発光媒体を形成することができる。

【0036】（有機発光媒体の膜厚）このようにして形成された有機発光媒体の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、5 nm～5 μmの範囲内の値であることが好ましい。この理由は、有機発光媒体の膜厚が5 nm未満となると、発光輝度が低下する場合があるためであり、一方、有機発光媒体の膜厚が5 μmを超えると、印加電圧の値が高くなる傾向がある。したがって、有機発光媒体の膜厚を10 nm～3 μmの範囲内の値とすることがより好ましく、20 nm～1 μmの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

#### 【0037】（3）電極

（陽極層）陽極層としては、仕事関数の大きい（例えば、4.0 eV以上）金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、インジウムチンオキシド（ITO）、インジウムジンクオキシド、スズ、酸化亜鉛、金、白金、パラジウム等の1種を単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。また、陽極層の厚さも特に制限されるものではないが、10～1000 nmの範囲内の値とするのが好ましく、10～200 nmの範囲内の

値とするのがより好ましい。さらに、陽極層に関しては、有機発光媒体から発射された光を外部に有効に取り出すことが出来るように、実質的に透明、より具体的には、光透過率が10%以上の値であることが好ましい。

【0038】（陰極層）一方、陰極層には、仕事関数の小さい（例えば、4.0 eV未満）金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、リチウム、ナトリウム、銀等の1種を単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。また陰極層の厚さも特に制限されるものではないが、10～1000 nmの範囲内の値とするのが好ましく、10～200 nmの範囲内の値とするのがより好ましい。

【0039】〔第2の実施形態〕第2の実施形態における有機EL素子は、第1の実施形態における有機EL素子と同様に、図1に示す構成を有している。そして、第2の実施形態における有機EL素子100は、電子注入域14に、電子輸送性化合物と、還元性ドーパントとを含んで構成してある。以下、第2の実施形態における特徴的な部分である電子注入域14について説明するものとし、その他の構成部分、例えば、陽極層10や陰極層16等の構成や製法については第1の実施形態と同様の構成とすることができる。

#### 【0040】（1）電子注入域

（電子輸送性化合物）電子輸送性化合物としては、陰極から注入された電子を有機発光媒体に伝達する機能を有している化合物であれば、広く使用することができる。具体的に、例えば、窒素原子を含まない芳香族環からなる芳香族環化合物（単に、非窒素複素環化合物と称する場合がある。）や、含窒素複素環化合物を含有する有機化合物（単に、含窒素複素環化合物と称する場合がある。）を挙げることができる。

#### 【0041】①非窒素複素環化合物

非窒素複素環化合物は、すなわち、炭素（C）および水素（H）からなる芳香族環を含む化合物、または、炭素（C）、水素（H）および酸素（O）からなる芳香族環を含む化合物と定義される。ただし、芳香族環以外の分子中に窒素原子を含むことは差し支えなく、窒素原子を含まない芳香族環同士を、例えば窒素原子により結合することはむしろ好ましい。また、炭素および水素からなる芳香族環の化合物と、炭素、水素および酸素からなる芳香族環の化合物とは、それぞれ単独で使用しても良いし、あるいは組み合わせて使用しても良い。このように非窒素複素環化合物を後述する還元性ドーパントと併用することにより、優れた電子注入性が得られるとともに、隣接する発光域の構成材料と反応することを抑制することができる。すなわち、非窒素複素環化合物は、炭素および水素からなる芳香族環、または炭素、水素および酸素からなる芳香族環から構成されており、窒素含有芳香族環や電気吸引基（例えば—CN基、—NO<sub>2</sub>基、

アミド基、イミド基)といった窒素含有基を含んでいない。したがって、電子注入域と発光域との界面に、発光効率の低い電荷移動錯体またはエキシプレックスが発生することを効率的に抑制することができる。

【0042】好ましい非窒素複素環化合物として、アントラセン、フルオレン、ペリレン、ピレン、フェナントレン、クリセン、テトラセン、ルブレン、ターフェニレン、クォーターフェニレン、セクシフェニレン、トリフェニレン、ピセン、コロネル、ジフェニルアントラセン、ベンツ[a]アントラセンおよびピナフタレンからなる群から選択される少なくとも一つの芳香族環を含む芳香族環化合物が挙げられる。また、非窒素複素環化合物は、スチリル基置換された芳香族環、ジスチリル基置換された芳香族環またはトリススチリル基置換された芳香族環を有するとさらに良い。このようにスチリル基置換(ジスチリル基置換およびトリススチリル基置換を含む。以下、同様である。)された芳香族環を有することにより、有機EL素子の発光輝度や寿命をより向上させることができる。このようにスチリル基置換された基を含む芳香族環化合物としては、例えば、有機発光媒体に使用される一般式(1)～(3)で表される芳香族環化合物と同様の芳香族環化合物が挙げられる。

#### 【0043】②含窒素複素環化合物

また、電子輸送性化合物として、含窒素複素環化合物を挙げることができる。このように含窒素複素環化合物を用いた場合であっても、後述する還元性ドーパントのうち、仕事関数が2.9 eV以下の還元性ドーパントを使用することにより、有機発光媒体材料と反応することを効率的に抑制して、高い発光輝度を得ることができる。

【0044】このような含窒素複素環化合物は、窒素原子を有する複素環を有する化合物と定義されるが、具体的に、含窒素錯体や含窒素環化合物が挙げられる。好ましい含窒素錯体として、8-キノリノール誘導体を配位子とする金属錯体やフタロシアニン誘導体が挙げられる。また、好ましい含窒素環化合物としては、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、キノキサリン誘導体およびキノリン誘導体等を挙げることができる。さらに、含窒素複素環化合物として、アントロン誘導体、フレオレニリメタン誘導体、カルボジイミド、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物を使用することも好ましい。

【0045】(還元性ドーパント)第2の実施形態における電子注入域は、電子輸送性化合物とともに、還元性ドーパントを含有していることを特徴とする。

#### 【0046】①種類

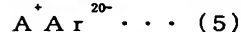
還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物が酸化された場合に、それを還元できる物質と定義される。したがって、還元性ドーパントの種類は、一定の還元性を有するものであれば特に制限されるものではないが、具体的に、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、ア

ルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物または希土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの物質であることが好ましい。

【0047】また、好ましいアルカリ金属としては、例えば、Li(リチウム、仕事関数:2.93 eV)、Na(ナトリウム、仕事関数:2.36 eV)、K(カリウム、仕事関数:2.3 eV)、Rb(ルビジウム、仕事関数:2.16 eV)およびCs(セシウム、仕事関数:1.95 eV)が挙げられる。なお、括弧内の仕事関数の値は、化学便覧(基礎編I I, P493, 日本化学会編)に記載されたものであり、以下同様である。また、好ましいアルカリ土類金属としては、例えば、Ca(カルシウム、仕事関数:2.9 eV)、Mg(マグネシウム、仕事関数:3.66 eV)、Ba(バリウム、仕事関数:2.52 eV)、およびSr(ストロンチウム、仕事関数:2.0~2.5 eV)が挙げられる。なお、ストロンチウムの仕事関数の値は、フィジックスオブ セミコンダクターデバイス(N. Y. ワイロー 1969年, P366)に記載されたものである。また、好ましい希土類金属としては、例えば、Yb(イッテルビウム、仕事関数:2.6 eV)、Eu(ユーロビウム、仕事関数:2.5 eV)、Gd(ガドニウム、仕事関数:3.1 eV)およびEr(エルビウム、仕事関数:2.5 eV)があげられる。

【0048】また、好ましいアルカリ金属酸化物としては、例えば、 $Li_2O$ 、 $LiO$ および $NaO$ があげられる。また、好ましいアルカリ土類金属酸化物としては、例えば、 $CaO$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $BeO$ および $MgO$ があげられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 $LiF$ 、 $NaF$ および $KF$ といったフッ化物のほかに、 $LiCl$ 、 $KCl$ および $NaCl$ が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 $CaF_2$ 、 $BaF_2$ 、 $SrF_2$ 、 $MgF_2$ および $BeF_2$ といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

【0049】また、好ましい還元性ドーパントとして、アルカリ金属が配位した芳香族化合物も挙げられる。このアルカリ金属が配位した芳香族化合物は、例えば、下記一般式(5)で表される。



ただし、一般式(5)中のAは、アルカリ金属を表す。また、 $Ar^{20+}$ は、炭素数10~40の芳香族化合物である。この(5)式で表される芳香族化合物としては、例えば、アントラセン、ナフタレン、ジフェニルアントラセン、ターフェニル、クォーターフェニル、キンクフェニル、セクシフェニルおよびこれらの誘導体があげられる。

#### 【0050】②添加量



電子注入域における還元性ドーパントの添加量を、電子注入域を構成する材料全体を100重量%としたときに、0.01~50重量%の範囲内の値とすることが好ましい。還元性ドーパントの添加量が、0.01重量%未満となると、有機EL素子の発光輝度が低下したり、寿命が短くなる傾向がある。一方、還元性ドーパントの添加量が50重量%を超えると、逆に、発光輝度が低下したり、寿命が短くなる傾向がある。したがって、発光輝度や寿命のバランスがより良好となる観点から、還元性ドーパントの添加量を0.2~20重量%の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0051】また、還元性ドーパントの添加量に関して、電子輸送性化合物と還元性ドーパントとの添加比率を1:20~20:1（モル比）の範囲内の値とすることが好ましい。電子輸送性化合物と還元性ドーパントとの添加比率がこれらの範囲外となると、有機EL素子の発光輝度が低下したり、寿命が短くなる傾向がある。したがって、電子輸送性化合物と還元性ドーパントとの添加比率を1:10~10:1（モル比）の範囲内の値とすることがより好ましく、1:5~5:1の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0052】（電子親和力）また、第2実施形態における電子注入域の電子親和力を1.8~3.6eVの範囲内の値とすることが好ましい。電子親和力の値が1.8eV未満となると、電子注入性が低下し、駆動電圧の上昇、発光効率の低下をまねく傾向があり、一方で、電子親和力の値が3.6eVを超えると、発光効率の低い錯体が発生しやすくなったり、ブロッキング接合の発生を効率的に抑制することができる。したがって、電子注入域の電子親和力を、1.9~3.0eVの範囲内の値とすることがより好ましく、2.0~2.5eVの範囲内の値とすることがさらに好ましい。また、電子注入域と有機発光媒体との電子親和力の差を1.2eV以下の値とすることが好ましく、0.5eV以下の値とすることがより好ましい。この電子親和力の差が小さいほど、電子注入域から有機発光媒体への電子注入が容易となり、高速応答可能な有機EL素子とすることができる。

【0053】（ガラス転移点）また、第2実施形態における電子注入域のガラス転移点（ガラス転移温度）を、100℃以上の値とすることが好ましく、より好ましくは、105~200℃の範囲内の値とすることである。このように電子注入域のガラス転移点を制限することにより、有機EL素子100の耐熱温度を容易に85℃以上とすることができる。したがって、発光時に、電流注入層から有機発光媒体へ電流が注入されてジュール熱が発生したとしても、電子注入域が短時間で破壊される傾向が少なくなり、有機EL素子の長寿命化を図ることができる。なお、電子注入域のガラス転移点は、電子注入域を構成する成分について、示差熱走査型熱量計（DSC）を用い、窒素気流中、昇温速度10℃/分の条件で

加熱した場合に得られる比熱変化曲線から、比熱の変化点として求めることができる。この点、他の実施形態や実施例においても同様である。

【0054】（エネルギーギャップ）また、第2実施形態における電子注入域のエネルギーギャップ（バンドギャップエネルギー）を2.7eV以上の値とすることが好ましく、3.0eV以上の値とすることがより好ましい。このように、エネルギーギャップの値を所定値以上、例えば2.7eV以上と大きくしておけば、正孔が有機発光媒体を超えて電子注入域に移動することが少なくなる。したがって、正孔と電子との再結合の効率が向上し、有機EL素子の発光輝度が高まるとともに、電子注入域自体が発光することを回避することができる。

【0055】（電子注入域の構造）また、第2実施形態における電子注入域の構造についても、特に制限されるものではなく、一層構造に限らず、例えば、二層構造または三層構造であっても良い。また、電子注入域の厚さについて特に制限されるものではないが、例えば0.1nm~1μmの範囲内の値とするのが好ましく、1~50nmの範囲内の値とするのがより好ましい。

【0056】（電子注入域の形成方法）次に、電子注入域を形成する方法について説明する。電子注入域の形成方法については、均一な厚さを有する薄膜層として形成出来れば特に制限されるものではないが、例えば、蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法を適用することができる。なお、窒素原子を含まない芳香族環化合物と、還元性ドーパントとは同時蒸着することが好ましいが、この蒸着法については、第3の実施形態において詳述する。

【0057】また、電子注入域と、有機発光媒体の形成方法を一致させることが好ましい。例えば、有機発光媒体を蒸着法で形成する場合には、電子注入域も蒸着法で形成するのが好ましい。このように同一方法で製膜すると、電子注入域と有機発光媒体とを連続的に製膜できるので、設備の簡略化や精算時間の短縮を図る上で有利である。また、電子注入域と有機発光媒体とが酸化される機会が少なくなるので、有機EL素子における発光輝度を向上させることも可能となる。

【0058】[第3の実施形態] 次に、図2および図3を参照して、本発明の第3の実施形態について説明する。第3の実施形態は、有機発光媒体等が大面積であっても構成材料の組成比を均一とし、有機EL素子の駆動電圧のばらつきを低下させ、寿命の均一化を図ることができるとともに、省スペース可が可能な有機EL素子の製造方法を提供するものである。なお、第3の実施形態において、陽極層10との界面付近の低分子有機発光物質を酸化する工程を含んでいることは言うまでもない。

【0059】すなわち、図2および図3に示すような真空蒸着装置201を一例として用い、基板203に対向して配置した複数の蒸着源212A~212Fから、異



なる蒸着材料を同時に蒸発させて製膜を行う有機EL素子用薄膜層の蒸着方法であって、基板203に、当該基板203を自転させるための回転軸線213Aを設定し、蒸着源212A～212Fをそれぞれ基板203の回転軸線213Aから離れた位置に配設し、基板203を自転させながら蒸着を行うことを特徴とする。

【0060】ここで、図2および図3に示す真空蒸着装置201は、真空槽210と、この真空槽210内の上部に設置された、基板203を固定するための基板ホルダ211と、この基板ホルダ211の下方に対向配置された、蒸着材料を充填するための複数（6個）の蒸着源212A～212Fとを含んで構成されている。この真空槽210は、排気手段（図示せず。）により、内部を所定の減圧状態に維持できるようになっている。なお、蒸着源の数は、図面上6つ示されているが、これに限定されるものではなく、5つ以下であってもよく、あるいは7つ以上であってもよい。

【0061】また、基板ホルダ211は、基板203の周縁部を支持する保持部212を備え、真空槽210内で、基板203を水平に保持するように構成されている。この基板ホルダ211の上面の中央部分には、基板203を回転（自転）させるための回転軸部213が垂直方向に立設されている。この回転軸部213には、回転駆動手段であるモータ214が接続され、モータ214の回転動作により、基板ホルダ211に保持された基板203が、当該基板ホルダ211とともに回転軸部213を回転中心として自転するようになっている。すなわち、基板203の中心には、回転軸部213による回転軸線213Aが垂直方向に設定されている。

【0062】次に、このように構成された真空蒸着装置201を用いて、有機発光媒体12および電子注入域14を基板203上に製膜する方法について、具体的に説明する。まず、図2に示すような平面正形状の基板203を用意し、この基板203を基板ホルダ211の保持部212に係止して水平な状態とする。この点、図2に示す基板203が水平状態に保持されているのは、このことを示している。

【0063】ここで、仮想円221上で、隣接する二つの蒸着源212B、212C、および212Dに、電子輸送性化合物と、還元性ドーパントと、酸化性ドーパントをそれぞれ充填した後、排気手段により真空槽210内を所定の真空度、例えば $1.0 \times 10^{-4}$  Torrになるまで減圧する。なお、有機発光媒体12等を形成するにあたり、二種類以上の電子輸送性化合物を蒸着することも好ましく、あるいは、正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物とを組み合わせることで均一に蒸着したり、さらには、正孔輸送性化合物に対して、陰極に近い程電子輸送性化合物の濃度を高めることも好ましい。

【0064】次いで、蒸着源212B～212Dをそれぞれ加熱して、有機発光媒体12を形成する際には、電

子輸送性化合物と酸化性ドーパントとを蒸着させ、電子注入域14を形成する際には、電子輸送性化合物と還元性ドーパントとを蒸着させるとともに、モータ214を回転駆動させて、基板203を回転軸線213Aに沿って所定速度、例えば1～100rpmで回転させる。このようにして、基板203を自転させながら電子輸送性化合物および還元性ドーパント等を同時蒸着して有機発光媒体12あるいは電子注入域14を製膜する。

【0065】このとき、有機発光媒体12を形成するにあたり、陽極層10からの正孔の注入性を向上させるために、有機発光媒体12における陽極層10と接する部分を酸化させることになる。この酸化方法は特に制限されるものではないが、例えば、以下に示す第1～第4の方法をそれぞれ独立、あるいは適宜組み合わせる実施することが好ましい。

#### 【0066】①第1の方法

電子輸送性化合物および酸化性ドーパントの蒸着速度の合計値を一定速度に保持したまま、陽極層10との界面付近では酸化性ドーパントの蒸着速度を電子輸送性化合物の蒸着速度よりも早くし、その後は、酸化性ドーパントの蒸着速度を徐々に遅くする一方、電子輸送性化合物の蒸着速度を早くすることにより、陽極層10との界面付近での電子輸送性化合物を部分酸化することができる。

#### 【0067】②第2の方法

陽極層10上に予め酸化性ドーパントを存在（塗布）しておき、その状態で、電子輸送性化合物を蒸着することにより、陽極層10との界面付近での電子輸送性化合物を選択的に部分酸化することができる。

#### 【0068】③第3の方法

電子輸送性化合物の蒸着開始時には、大気圧状態、すなわち、酸素が比較的多い酸化雰囲気とし、その後は、減圧状態、すなわち、酸素が比較的少ない非酸化状態とすることにより、陽極層10との界面付近での電子輸送性化合物の部分酸化を達成することができる。

#### 【0069】④第4の方法

電子輸送性化合物の蒸着開始時には、基板温度を高温、すなわち、比較的酸化雰囲気とし、その後は、基板温度を低温、すなわち、比較的酸化状態とすることにより、陽極層10との界面付近での電子輸送性化合物の部分酸化を達成することができる。

【0070】また、図3に示すように、蒸着源212Bおよび212Cは、基板203の回転軸線213Aから、水平方向に所定距離Mだけずれた位置に設けられているので、基板203の回転により、電子輸送性化合物および還元性ドーパントの基板203への入射角度を規則的に変化させることができる。したがって、蒸着材料を基板203に対して一様に付着させることができ、電子注入域14の膜面内で、蒸着材料の組成比が均一、例えば、濃度ムラが±10%（モル換算）である薄膜層を

確実に製膜することができる。また、このように蒸着を実施することにより、基板203を公転させなくてもよいので、そのスペースや設備が不要になり、最小限のスペースで経済的に製膜を行うことができる。なお、基板を公転させるとは、基板以外に存在する回転軸の周りを回転させることをいい、自転させる場合よりも広い空間が必要となる。

【0071】また、第3の実施形態の製造方法を実施するにあたり、基板203の形状は特に限定されないが、例えば、図2に示すように、基板203が短形平板状である場合、この基板203の回転軸線213Aを中心とする仮想円221の円周上に沿って複数の蒸着源212A～212Fを配設し、仮想円221の半径をM、基板203の一边の長さをLとしたときに、 $M > (1/2) \times L$ を満足することが望ましい。なお、基板203の辺の長さがそれぞれ同一でなく、異なる場合には、最も長い辺の長さをLとする。このように構成することにより、複数の蒸着源212A～212Fから、基板203に対する蒸着材料の入射角度を互いに同一にできるので、蒸着材料の組成比をより容易に制御することができる。また、このように構成することにより、蒸着材料が、基板203に対して一定の入射角度を以て蒸発されるため、垂直に入射することがなくなり、膜面内における組成比の均一性を一層向上させることができる。

【0072】また、第3の実施形態の製造方法を実施するにあたり、図2に示すように、複数の蒸着源212A～212Fを、基板203の回転軸線213Aを中心とする仮想円221の円周上に配設し、複数の蒸着源212A～212Fの配設数（個数）をnとしたときに、各蒸着源212A～212Fを、仮想円221の中心から $360^\circ / n$ の角度で配設することが好ましい。例えば、蒸着源212を6個配設する場合には、仮想円221の中心から $60^\circ$ の角度で配設することが好適であ

る。このように配置すると、基板203の各部分に対して、複数の蒸着材料を順次重ねるように製膜できるので、膜の厚さ方向において、組成比が規則的に異なる薄膜層を容易に製膜することができる。

【0073】以上、説明した実施形態においては、この発明を特定の条件で構成した例について説明したが、この実施形態は、種々の変更を行うことができる。例えば、上述した実施形態においては、有機発光媒体と電子注入域とを個別に設けたが、有機発光媒体と電子注入域とを併せて一つの層としても良い。また、陰極層と陽極層との間に、任意好適な層、例えば、有機半導体層や無機半導体層、あるいは付着改善層を挿入しても良い。

【0074】

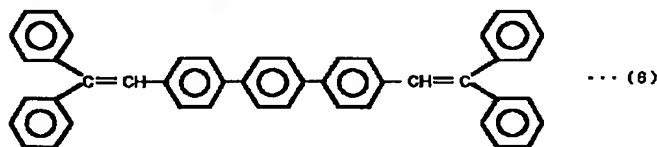
【実施例】【実施例1】

(1) 有機EL素子の製造準備

実施例1の有機EL素子を製造するにあたっては、まず、厚さ1.1mm、縦200mm、横200mmの透明なガラス基板上に、陽極層としてITOの透明電極膜を形成した。次いで、イソプロピルアルコールで超音波洗浄し、さらに、 $N_2$ （窒素ガス）雰囲気中で乾燥させた後、UV（紫外線）およびオゾンを用いてさらに10分間洗浄した。以下、このガラス基板と陽極層とを併せて基板とする。次いで、洗浄した基板を、真空蒸着装置（日本真空技術（株）製）における真空槽の基板ホルダに装着するとともに、界面付近の有機発光媒体材料（DPVTPおよびDDQ）、発光媒体材料（DPVTPおよびDPAVB i）、電子注入域用材料（Alq）、陰極層材料（アルミニウムおよびリチウム）をそれぞれ各蒸着源に充填した。なお、DPVTP、DDQおよびDPAVB iの構造式を下記式（6）、下記式（7）および下記式（8）にそれぞれ示す。

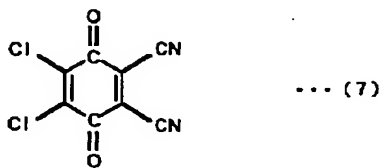
【0075】

【化8】



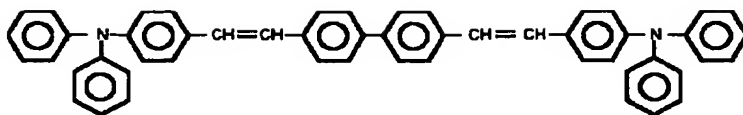
【0076】

【化9】



【0077】

【化10】



... (8)

【0078】(2) 有機EL素子の製造

次いで、真空槽内を、 $1 \times 10^{-6}$  Torr の真空度になるまで減圧した後、基板の陽極層上に、厚さ100Åの界面付近の層、厚さ400Åの発光媒体、厚さ200Åの電子注入域、および厚さ2000Åの陰極層を順次に積層して有機EL素子を得た。また、有機発光媒体を形成する際には、第3の実施形態に示す方法にしたがいDPVTPおよびDDQを同時蒸着し、DPVTPの蒸着速度を50Å/秒とし、DDQの蒸着速度を10Å/秒とした。また、電子輸送域を形成する際にも、DPVTPおよびDPAVB iを同時蒸着し、DPVTPの蒸着速度を50Å/秒とし、DPAVB iの蒸着速度を1Å/秒とした。また、Alqの蒸着速度を2Å/秒とした。さらに、陰極層を形成する際にも、アルミニウムおよびリチウムを同時蒸着し、アルミニウムの蒸着速度を10Å/秒とし、リチウムの蒸着速度を0.1Å/秒とした。なお、有機発光媒体の形成から陰極層の形成までの間は、一度も真空状態を破ることなく有機EL素

子を作製した。

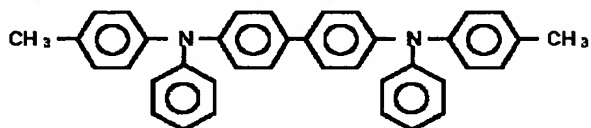
【0079】(3) 有機EL素子の評価

得られた有機EL素子における陰極層をマイナス(−)電極、陽極層をプラス(+)電極として、両電極間に6Vの直流電圧を印加した。このときの電流密度は1.5 mA/cm<sup>2</sup>であり、そのときの発光輝度は64 cd/m<sup>2</sup>であり、発光色は青色であった。

【0080】[実施例2] 実施例2では、実施例1の界面付近の有機発光媒体材料として、下記式(9)で表されるTPDおよびDDQを用い、次いで、正孔輸送性材料であるTPD(厚さ100Å)を単独で用いた後、実施例1と同様の発光媒体材料を用いたほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、6Vの直流電圧を印加して発光状態を評価した。その結果、電流密度は2.1 mA/cm<sup>2</sup>であり、そのときの発光輝度は65 cd/m<sup>2</sup>であり、発光色は青色であった。

【0081】

【化11】



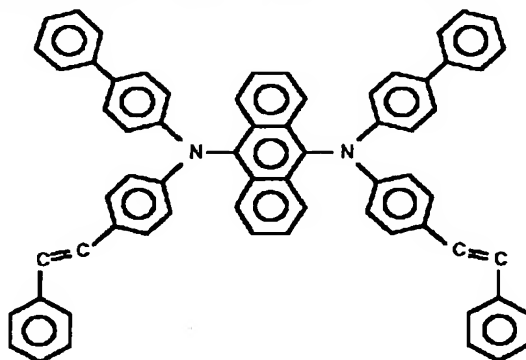
... (9)

【0082】[実施例3] 実施例3では、実施例1の界面付近の有機発光媒体材料および発光媒体材料の両方におけるDPVTPの代わりに、下記式(10)で表されるSA-1を用いたほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、6Vの直流電圧を印加して発光状態を評

価した。その結果、電流密度は1.6 mA/cm<sup>2</sup>であり、そのときの発光輝度は59 cd/m<sup>2</sup>であり、発光色は青色であった。

【0083】

【化12】



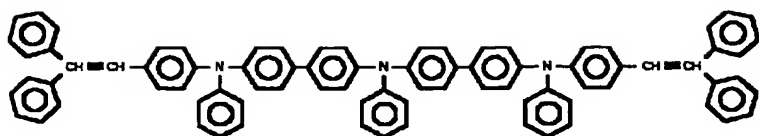
... (10)

【0084】[実施例4] 実施例4では、実施例1の界面付近の有機発光媒体材料および発光媒体材料の両方におけるDPVTPの代わりに、下記式(11)で表されるSA-2を用いたほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、6Vの直流電圧を印加して発光状態を評

価した。その結果、電流密度は1.6 mA/cm<sup>2</sup>であり、そのときの発光輝度は59 cd/m<sup>2</sup>であり、発光色は青色であった。

【0085】

【化13】



... (11)

【0086】〔実施例5〕実施例5では、実施例1の有機発光媒体におけるDPAVB iを用いなかったほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、6Vの直流電圧を印加して発光状態を評価した。その結果、電流密度は $1.1 \text{ mA/cm}^2$ であり、そのときの発光輝度は $24 \text{ cd/m}^2$ であり、発光色は青色であった。

【0087】〔実施例6〕実施例6では、実施例1の有機発光媒体におけるDPVTPおよびDPAVB iの代わりに、DPVTPおよびAl qを同時蒸着したほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、6Vの直流電圧を印加して発光状態を評価した。なお、DPVTPおよびAl qの蒸着速度をそれぞれ $25 \text{ Å/秒}$ とした。その結果、電流密度は $1.1 \text{ mA/cm}^2$ であり、そのときの発光輝度は $22 \text{ cd/m}^2$ であり、発光色は緑色であった。

【0088】〔実施例7〕実施例7では、実施例1の有機発光媒体におけるDPVTPおよびDPAVB iを一定蒸着速度で同時蒸着する代わりに、DPVTPおよびAl qの蒸着速度の合計値を $50 \text{ Å/秒}$ に保持しながら、DPVTPの蒸着速度を徐々に遅くするとともに、Al qの蒸着速度は徐々に速くしたほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製した。すなわち、有機発光媒体の形成開始時には、DPVTPのみを $50 \text{ Å/秒}$ で蒸着し、DPVTPの蒸着速度を徐々に遅くする一方、Al qの同時蒸着を開始し、有機発光媒体の厚が $400 \text{ Å}$ になった時点で、Al qの蒸着速度が $50 \text{ Å/秒}$ となるように調節して蒸着した。そして、実施例1と同様に6Vの直流電圧を印加して発光状態を評価した。その結果、電流密度は $1.2 \text{ mA/cm}^2$ であり、そのときの発光輝度は $25 \text{ cd/m}^2$ であり、発光色は緑色であった。

【0089】〔実施例8〕実施例8では、実施例1の電子注入域用材料におけるAl qの代わりに、DPVTPおよびCsを同時蒸着したほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製した。この時のDPVTPの蒸着速度は $50 \text{ Å/秒}$ で、Csの蒸着速度は $10 \text{ Å/秒}$ であった。そして、実施例1と同様に6Vの直流電圧を印加して発光状態を評価した。その結果、電流密度は $1.4 \text{ mA/cm}^2$ であり、そのときの発光輝度は $31 \text{ cd/m}^2$ であり、発光色は青色であった。

【0090】〔比較例1〕比較例1では、実施例1の有機発光媒体におけるDDQを同時蒸着せずに、DPVTPを酸化しなかったほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、6Vの直流電圧を印加して発光状態を評

価した。その結果、電流密度は $0.3 \text{ mA/cm}^2$ と著しく低くなり、そのときの発光輝度は $11 \text{ cd/m}^2$ であり、発光色は青色であった。

【0091】〔比較例2〕比較例2では、実施例1の有機発光媒体におけるDPVTPおよびDDQの代わりに、TPDのみを用いたほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、6Vの直流電圧を印加して発光状態を評価した。その結果、電流密度は $0.8 \text{ mA/cm}^2$ と著しく低くなり、そのときの発光輝度は $30 \text{ cd/m}^2$ であり、発光色は青色であった。

【0092】〔比較例3〕比較例3では、実施例1の有機発光媒体におけるDDQおよび電子輸送域におけるDPAVB iを用いなかったほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、6Vの直流電圧を印加して発光状態を評価した。その結果、電流密度は $0.3 \text{ mA/cm}^2$ と著しく低くなり、そのときの発光輝度は $7 \text{ cd/m}^2$ であり、発光色は青色であった。

【0093】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の有機EL素子によれば、陽極層との界面付近の低分子有機発光物質を、酸化性ドーパント等を用いて酸化することにより、低電圧駆動（一例として、直流電圧7V以下）において、発光効率の向上（一例として、発光輝度 $30 \text{ cd/m}^2$ 以上）を図ることができるようになった。

【0094】また、本発明の有機EL素子の製造方法によれば、陽極層との界面付近の低分子有機発光物質を酸化する工程を含むことにより、低電圧駆動（一例として、直流電圧7V以下）において、高い発光効率（一例として、発光輝度 $30 \text{ cd/m}^2$ 以上）を有する有機EL素子を効率的に提供することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1～第2の実施形態における有機EL素子の断面図である。

【図2】第3の実施形態における真空蒸着装置の斜視図である。

【図3】第3の実施形態における真空蒸着装置の断面図である。

【図4】従来の有機EL素子の断面図である（その1）。

【図5】従来の有機EL素子の断面図である（その2）。

【符号の説明】

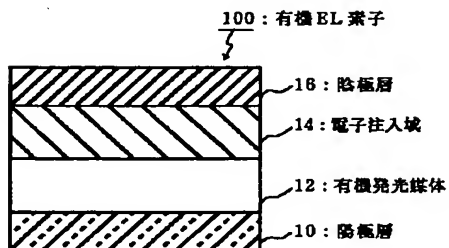
10 陽極層

12 有機発光媒体

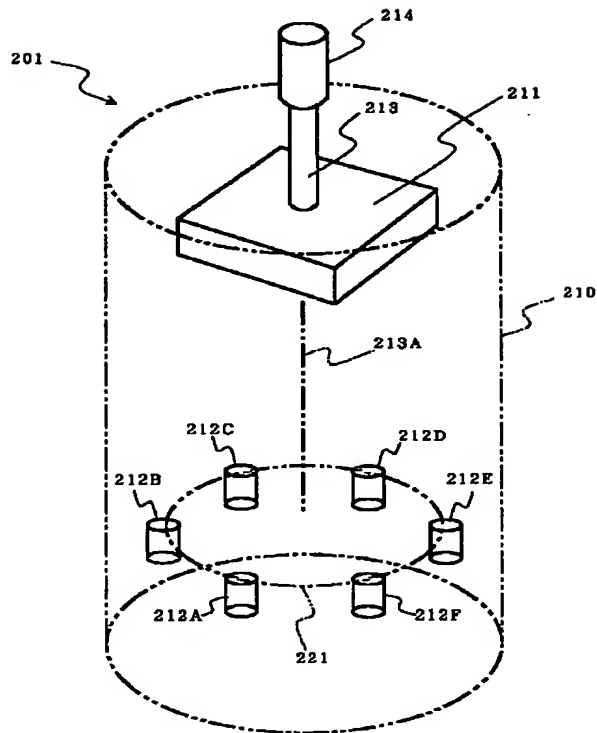
14 電子注入域  
 16 陰極層  
 18 正孔注入輸送層  
 20 透光性基板（ガラス基板）  
 30 基板  
 100、102、104 有機EL素子  
 201 真空蒸着装置  
 203 基板

210 真空槽  
 211 基板ホルダ  
 212 保持部  
 212A～212F 蒸着源  
 213 回転軸部  
 213A 回転軸線  
 214 モータ  
 221 仮想円

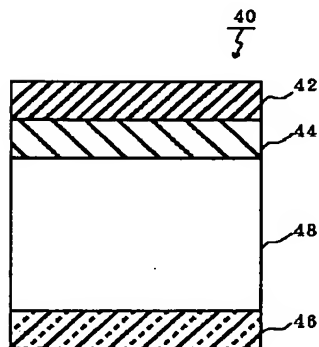
【図1】



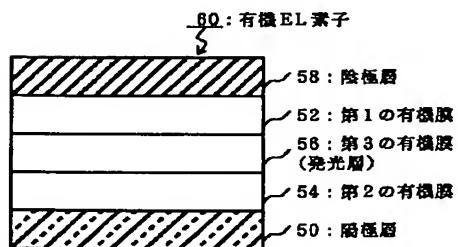
【図2】



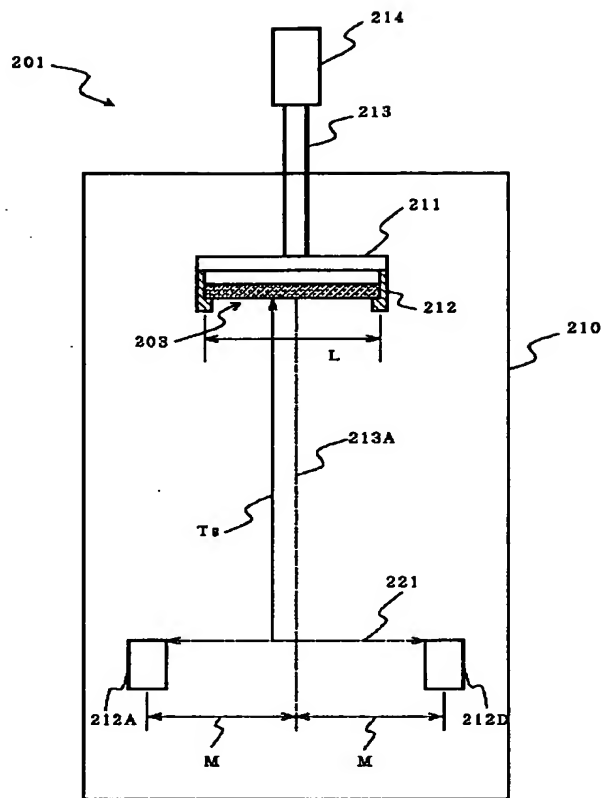
【図4】



【図5】



【図3】



English Translation of JP2000-315580

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Publication of Unexamined Patent Application (A)

(11) Laid-Open No.: 2000-315580

(43) Laid-Open Date: November 14, 2000

(51) Int. Cl. <sup>7</sup> (reference)	Discrimination Mark	FI	Theme Code
---	---------------------	----	------------

H05B 33/14		H05B 33/14	B 3K007
------------	--	------------	---------

C09K 11/06	615	C09K 11/06	615
------------	-----	------------	-----

	620		620
--	-----	--	-----

	625		625
--	-----	--	-----

H05B 33/22		H05B 33/22	C
------------	--	------------	---

Request of Examination: not requested

The Number of Claims: 8 OL (14 pages in total)

(21) Application No.: Hei 11-124478

(22) Application Date: April 30, 1999

(71) Applicant: 000183646

Idemitsu Kosan Co., Ltd.

3-1-1, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo

(72) Inventor: Hisayuki KAWAMURA

1280, Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba-ken

(72) Inventor: Chishio HOSOKAWA

1280, Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba-ken

(74) Agent: 100086759

Patent Attorney: Kihei WATANABE

F term (reference)	3K007	AB02	AB03	AB06	AB15	CA01
--------------------	-------	------	------	------	------	------

	CB01	DA00	DB03	EB00	FA01
--	------	------	------	------	------

(54) [Title of the Invention]      Organic      Electroluminescent      Element      and  
Manufacturing Method thereof

(57) [ABSTRACT]

[Object] To provide an organic EL element that requires a low driving voltage has a high luminance and a manufacturing method thereof.



[Solving Means] An organic EL element having an anode layer, an organic light-emitting medium, and a cathode layer stacked sequentially, where the organic light-emitting medium comprises a low-molecular-weight organic luminescent material, and the low-molecular-weight organic luminescent material in the vicinity of the interface between the anode layer and the organic light-emitting medium is oxidized.

[Scope of Claims]

[Claim 1] An organic electroluminescent element comprising at least an anode layer, an organic light-emitting medium, and a cathode layer, characterized in that the organic light-emitting medium comprises a low-molecular-weight organic luminescent material, and the low-molecular-weight organic luminescent material in the vicinity of the interface between the anode layer and the organic light-emitting medium is oxidized.

[Claim 2] The organic electroluminescent element according to Claim 1, characterized in that the organic light-emitting medium includes an oxidizing dopant.

[Claim 3] The organic electroluminescent element according to Claim 2, characterized by including the oxidizing dopant localized in the low-molecular-weight organic luminescent material in the vicinity of the interface between the anode layer and the organic light-emitting medium.

[Claim 4] The organic electroluminescent element according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the oxidizing dopant is at least one compound selected from the group consisting of a quinone derivative, a metal halide, a Lewis acid, an organic acid, a metal halide salt, a Lewis acid salt, an organic acid salt, and fullerenes.

[Claim 5] The organic electroluminescent element according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that the average molecular weight of the low-molecular-weight organic luminescent material has a value of 2000 or less.

[Claim 6] The organic electroluminescent element according to Claims 1 to 5, characterized in that the low-molecular-weight organic luminescent material is a compound having any one of styryl groups represented by the following general formula (1) to (3).

[Chemical formula 1]

[In the general formula (1), Ar<sup>1</sup> is an aromatic group having 6 to 40 carbon atoms, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, and Ar<sup>4</sup> are individually a hydrogen atom or an aromatic group having 6 to 40 carbon atoms, at least one of Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, and Ar<sup>4</sup> is an aromatic group, and a condensation number n is an integer from 1 to 6.]

[Chemical Formula 2]

[In the general formula (2),  $\text{Ar}^5$  is an aromatic group having 6 to 40 carbon atoms,  $\text{Ar}^6$  and  $\text{Ar}^7$  are individually a hydrogen atom or an aromatic group having 6 to 40 carbon atoms, a styryl group is substituted for at least one of  $\text{Ar}^5$ ,  $\text{Ar}^6$ , and  $\text{Ar}^7$ , and a condensation number  $m$  is an integer from 1 to 6.]

[Chemical Formula 3]

[In the general formula (3),  $\text{Ar}^9$  to  $\text{Ar}^{13}$  are an aromatic group having 6 to 40 carbon atoms,  $\text{Ar}^8$  and  $\text{Ar}^{14}$  are individually a hydrogen atom or an aromatic group having 6 to 40 carbon atoms, a styryl group is substituted for at least one of  $\text{Ar}^8$  to  $\text{Ar}^{14}$ , and condensation numbers  $p$ ,  $q$ ,  $r$ , and  $s$  are individually 0 or 1.]

[Claim 7] The organic electroluminescent element according to any one of Claims 1 to 6, characterized in that the following condition is satisfied when the electron mobility and hole mobility in the organic light-emitting medium are denoted by  $\mu_e$  and  $\mu_h$ , respectively.

$$\mu_h > \mu_e > \mu_h/1000$$

[Claim 8] A method of manufacturing the organic electroluminescent element according to any one of Claims 1 to 7, characterized by comprising the step of oxidizing the low-molecular-weight organic luminescent material in the vicinity of the interface between the anode layer and the organic light-emitting medium.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The present invention relates to an organic electroluminescent element (hereinafter, also referred to as "an organic EL element"), and more specifically to an organic EL element that is suitable for the use in household and industrial display equipments (displays), light sources for printer heads, or the like.

[0002]

[Prior Art] An example of conventional organic EL elements is disclosed in Reference 1: "Thick Film Organic EL Element with Low Driving Voltage", written by Yoshio TANIGUCHI, M&BE, Vol. 10, No. 1(1999). An organic EL element 40 disclosed in this Reference 1 has, sequentially from a cathode layer 42, an electron transporting layer 46 and an organic light-emitting layer 48 provided between the cathode layer 42 and an anode layer 44 that is a transparent electrode, as shown in FIG. 4, and in the organic light-emitting layer 48, a polycarbonate resin including a triphenylamine unit is doped with an acceptor dopant of a blending amount on the order of 0.1 to 30 weight% for the purpose of low voltage driving. As this acceptor dopant, iodine, an antimony chloride, chloranil, TCNQ, TNE, TBPAH, CEBTFB, and the like are used.

[0003] In addition, as shown in FIG. 5, another example of conventional organic EL elements is disclosed in Reference 2: Japanese Patent Laid-Open No. 4-297076. An organic EL element 60 disclosed in this Reference 2 has an organic-film stacked body of three organic films 52, 54, and 56 sandwiched between a cathode layer 58 and an anode layer 50 that is a transparent electrode, and for the purpose of obtaining a high luminance (luminous efficiency) at a low driving voltage, the first organic film 52 in contact with the cathode layer 58 is doped with a donor impurity while the second organic film 54 in contact with the anode layer 50 is doped with an acceptor impurity. As this acceptor impurity, a CN substituted compound and a quinone compound (for example, chloranil) are used. In addition, the third organic film sandwiched between the first organic film 52 and the second organic film is made a light-emitting layer 56.

[0004]

[Problem to be solved by the Invention] However, as for the organic EL element 40 disclosed in Reference 1, when TCNQ, chloranil, CEBTFB, and the like are used, these crystallize to result in a problem that an organic EL element is substantially unable to be manufactured, which seems to be because the polycarbonate resin that is an organic luminescent material is a polymer material, and is incapable of dispersing the acceptor dopant uniformly.

[0005] In addition, the second organic film 54 disclosed in Reference 2 fulfills a function as a hole injecting layer. However, a CN substituted compound and a quinone compound that are used as acceptor impurities in this second organic film 54 have strong acceptor properties, and the electron affinities thereof have a high value of 3.7 eV or more. Thus, these acceptor impurities tend to be likely to react with luminescent materials that have low ionization potentials to form charge transfer complexes or excited complexes (exciplexes). Therefore, the organic EL element has the problems of a decreased luminance and a short lifetime.

[0006] Accordingly, keen examination of the problems described above by the inventors have found that crystallization can be prevented effectively by using a low-molecular-weight organic luminescent material for an organic light-emitting medium even when an oxidizing dopant with strong cohesion is used, namely, the hole injecting property can be improved by partially oxidizing the low-molecular-weight organic luminescent material in the vicinity of the interface between an anode layer and the organic light-emitting medium with the use of an oxidizing dopant or the like, as compared with the case of a low-molecular-weight organic luminescent material in direct contact with an anode layer. Therefore, it is an object of the present invention to provide an organic EL element that requires a low driving voltage and has a high

luminance without providing a hole injecting layer and a manufacturing method by which such an organic EL element can be obtained efficiently.

[0007]

[Means for Solving the Problem] According to an aspect of an organic EL element of the present invention, an organic electroluminescent element that has a structure composed of at least an anode layer, an organic light-emitting medium, and a cathode layer is characterized in that the organic light-emitting medium comprises a low-molecular-weight organic luminescent material, and the low-molecular-weight organic luminescent material in the vicinity of the interface between the anode layer and the organic light-emitting medium is oxidized. This arrangement brings the anode layer into contact with the oxidized low-molecular-weight organic luminescent material, and holes are thus well injected. Therefore, low voltage driving of the organic EL element is facilitated. In addition, since the low-molecular-weight organic luminescent material is used for the organic light-emitting medium, the advantage of being oxidized easily is also obtained. It is to be noted that when the organic light-emitting medium includes a layer that has a hole injecting function or a hole transporting function, the interface of the layer is oxidized.

[0008] In addition, arranging the organic EL element of the present invention is characterized in that the organic light-emitting medium includes the low-molecular-weight organic luminescent material and an oxidizing dopant. This arrangement forcibly oxidizes the low-molecular-weight organic luminescent material by the oxidizing dopant, and holes are thus well injected. Therefore, low voltage driving of the organic EL element is facilitated. In addition, since the low-molecular-weight organic luminescent material is used, the oxidizing dopant can be mixed uniformly, and crystallization of the oxidizing dopant can be prevented effectively.

[0009] In addition, in arranging the organic EL element of the present invention, it is preferable to include the oxidizing dopant localized in the low-molecular-weight organic luminescent material in the vicinity of the interface between the anode layer and the organic light-emitting medium. This arrangement makes it possible to reduce the usage of the oxidizing dopant practicably, and effects of crystallization of the oxidizing dopant can be thus prevented effectively with favorable hole injection kept. It is to be noted that the vicinity of the interface between the anode layer and the organic light-emitting medium preferably means a region, for example, within the range of 1 to 200 Å in thickness from the interface of the organic light-emitting medium.

[0010] In addition, in arranging the organic EL element of the present invention, it is

preferable that the oxidizing dopant be at least one compound selected from the group consisting of a quinone derivative, a metal halide, a Lewis acid, an organic acid, a metal halide salt, a Lewis acid salt, fullerenes, and an organic acid salt. These oxidizing dopants are appropriately oxidative, and crystallization of the oxidizing dopants themselves can be prevented effectively by mixing with the low-molecular-weight organic luminescent material.

[0011] In addition, in arranging the organic EL element of the present invention, it is preferable that the average molecular weight of the low-molecular-weight organic luminescent material have a value of 2000 or less. The use of this low-molecular-weight organic luminescent material makes it possible to mix the oxidizing dopant more uniformly and thus prevent crystallization of the oxidizing dopant effectively, and to oxidize the low-molecular-weight organic luminescent material itself easily by the oxidizing dopant to improve hole injection.

[0012] In addition, in arranging the organic EL element of the present invention, it is preferable that the organic light-emitting medium include a low-molecular-weight organic luminescent material having any one of styryl groups represented by the following general formula (1) to (3).

[0013]

[Chemical Formula 4]

[0014] [In the general formula (1),  $\text{Ar}^1$  is an aromatic group having 6 to 40 carbon atoms,  $\text{Ar}^2$ ,  $\text{Ar}^3$ , and  $\text{Ar}^4$  are individually a hydrogen atom or an aromatic group having 6 to 40 carbon atoms, at least one of  $\text{Ar}^2$ ,  $\text{Ar}^3$ , and  $\text{Ar}^4$  is an aromatic group, and a condensation number  $n$  is an integer from 1 to 6.]

[0015]

[Chemical Formula 5]

[0016] [In the general formula (2),  $\text{Ar}^5$  is an aromatic group having 6 to 40 carbon atoms,  $\text{Ar}^6$  and  $\text{Ar}^7$  are individually a hydrogen atom or an aromatic group having 6 to 40 carbon atoms, a styryl group is substituted for at least one of  $\text{Ar}^5$ ,  $\text{Ar}^6$ , and  $\text{Ar}^7$ , and a condensation number  $m$  is an integer from 1 to 6.]

[0017]

[Chemical Formula 6]

[0018] [In the general formula (3),  $\text{Ar}^9$  to  $\text{Ar}^{13}$  are an aromatic group having 6 to 40 carbon atoms,  $\text{Ar}^8$  and  $\text{Ar}^{14}$  are individually a hydrogen atom or an aromatic group having 6 to 40 carbon atoms, a styryl group is substituted for at least one of  $\text{Ar}^8$  to  $\text{Ar}^{14}$ , and condensation numbers  $p$ ,  $q$ ,  $r$ , and  $s$  are individually 0 or 1.]

[0019] In addition, in arranging the organic EL element of the present invention, it is

preferable that the following condition is satisfied when the electron mobility and hole mobility in the organic light-emitting medium are denoted by  $\mu_e$  and  $\mu_h$ , respectively.

$$\mu_h > \mu_e > \mu_h/1000$$

This arrangement allows electrons and holes to be recombined efficiently in the organic light-emitting medium, and a high luminance can be thus obtained even when a low voltage is applied. It is to be noted that the electron mobility ( $\mu_e$ ) and hole mobility ( $\mu_h$ ) in the organic luminescent material can be measured by using a time-of-flight (TOF) method under the condition that a direct-current voltage of  $1 \times 10^4$  to  $1 \times 10^6$  V/cm · S is applied.

[0020] In addition, another aspect of the present invention is a method for manufacturing any of the organic electroluminescent elements described above, characterized by including the step of oxidizing the low-molecular-weight organic luminescent material in the organic light-emitting medium in the vicinity of the interface between the anode layer and the organic light-emitting medium. The implementation of this manufacturing method oxidizes the low-molecular-weight organic luminescent material in the vicinity of the interface between the anode layer and the organic light-emitting medium to inject holes well, and low voltage driving of the organic EL element is thus facilitated.

[0021]

[Embodiments of the Invention] Embodiments of this invention will be described below with reference to the drawings. It is to be noted that the reference drawings show the size, shape, and positional relation of each component only schematically to the extent that this invention can be understood. Accordingly, this invention is not to be considered limited to illustrated examples. In addition, hatching that indicates a cross section may be omitted in the drawings.

[0022] [First Embodiment] First, First Embodiment according to an organic EL element of the present invention will be described with reference to FIG. 1. FIG. 1 is a cross-section view of an organic EL element 100, and shows that the organic EL element 100 has a structure with an anode layer 10, an organic light-emitting medium 12, and a cathode layer 16 stacked sequentially on a substrate (not shown in the figure). In addition, in First Embodiment, the organic light-emitting medium 12 is composed of a low-molecular-weight organic luminescent material and an oxidizing dopant. Hereinafter, the organic light-emitting medium 12 will be mainly described which is characteristic component in First Embodiment. Thus, the constitutions and manufacturing methods for the other components, for example, the anode layer 10 and the cathode layer 16, will be described briefly since commonly used constitutions can

be employed.

[0023] (1) Organic Light-Emitting Medium

(Low-molecular-weight Organic Luminescent Material) It is preferable that the low-molecular-weight organic luminescent material that is used as a constituent material for the organic light-emitting medium have the combination of the following three functions.

(a) Charge Injection Function: the function of being able to inject holes from the anode or a hole injecting layer during applying an electric field while being able to inject electrons from the cathode layer or an electron injecting region

(b) Transport Function: the function of moving the injected holes and electrons by the electric field

(c) Light Emission Function: providing recombination of the electrons and the holes to lead to luminescence

However, it is not always necessary to have the combination of all the above-described respective functions (a) to (c), and for example, materials that inject and transport holes much more than electrons include materials preferred as the organic luminescent material.

[0024] Accordingly, in the present invention, it is preferable that low-molecular-weight organic luminescent materials (which may be referred to as aromatic ring compounds) having styryl groups represented by the general formulas (1) to (3) described above be used for the organic light-emitting medium. It is to be noted that a styryl group represented by the following general formula (4) is preferable as the styryl group.

[0025]

[Chemical Formula 7]

[0026] [In the general formula (4),  $Ar^{15}$ ,  $Ar^{16}$ , and  $Ar^{17}$  are individually a hydrogen atom or an aromatic group having 6 to 40 carbon atoms.]

[0027] In addition, in the low-molecular-weight organic luminescent materials represented by the general formulas (1) to (3), preferred aryl groups having 5 to 40 atoms among aromatic groups having 6 to 40 carbon atoms include a phenyl group, a naphthyl group, an anthranyl group, a phenanthryl group, a pyrenyl group, a crycenyl group, a coronyl group, a biphenyl group, a terphenyl group, a pyroryl group, a franyl group, a thiophenyl group, a benzothiophenyl group, an oxadiazolyl group, a diphenylanthranyl group, an indolyl group, a carbazolyl group, a pyridyl group, a benzoquinolyl group, and the like. It is to be noted that the aromatic groups having 6 to 40 carbon atoms preferably further have substituents, and preferred substituents include alkyl groups having 1 to 6 carbon atoms (an ethyl group, a methyl group, an



i-propyl group, a n-propyl group, a s-butyl group, a t-butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, and the like), alkoxy groups having 1 to 6 carbon atoms (an ethoxy group, a methoxy group, an i-propoxy group, a n-propoxy group, a s-butoxy group, a t-butoxy group, a pentoxy group, a hexyloxy group, a cyclopentoxy group, a cyclohexyloxy group, and the like), aryl groups having 5 to 40 atoms, amino groups having substituted aryl groups having 5 to 40 atoms, ester groups having aryl groups having 5 to 40 atoms, ester groups having alkyl groups having 1 to 6 carbon atoms, a cyano group, a nitro group, and halogen atoms. In addition, in the low-molecular-weight organic luminescent materials represented by the general formulas (1) to (3), preferred arylene groups having 5 to 40 atoms includes a phenylene group, a naphthylene group, an anthranylene group, a phenanthrylene group, a pyrenylene group, a crycenylene group, a coronylene group, a biphenylene group, a terphenylene group, a pyrorylene group, a franylene group, a thiophenylene group, a benzothiophenylene group, an oxadiazolylene group, a diphenylanthranylene group, an indolylene group, a carbazolylene group, a pyridylene group, a benzoquinolylene group, and the like.

[0028] In addition, it is also preferable that a fluorescent brightening agent such as benzothiazoles, benzoimidazoles, and benzoxazoles; a styrylbenzene compound; a metal complex with a 8 - quinolinol derivative as a ligand be used together for the organic light-emitting medium. It is also preferred to use a material together where an organic luminescent material having a distyrylarylene skeleton, for example 4, 4 - bis (2, 2 - diphenylvinyl) biphenyl, as a host is doped with a strong fluorescent dye from blue to red, for example, a coumarin or a fluorescent dye similar to the host.

[0029] From the standpoint that great adhesion is obtained so that electrons can move smoothly to the organic light-emitting medium and the mechanical strength can be improved, an electron injecting region may be provided between the cathode and the organic light-emitting medium, or a hole injecting region may be provided between the anode and the organic light-emitting medium. In this case, it is preferable that the constituent material of the electron injecting region or hole injecting region be partially identical to the constituent material of the organic light-emitting medium, namely, it is preferable that the aromatic ring compounds represented by the general formulas (1) to (3) described above be used respectively for the organic light-emitting medium and the electron injecting region or for the organic light-emitting medium and the hole injecting region. It is to be noted that it is preferable to use the same type of aromatic ring compound when an electron injecting region is provided in the organic light-emitting medium. For example, it is preferable to use the same type of aromatic ring compound

at 50 weight% or more in the organic light-emitting medium, and more preferably at 60 weight% or more.

[0030] (Oxidizing Dopant) As the oxidizing dopant (which may be referred to as an acceptor dopant) that is added to the organic light-emitting medium, any compound is available as long as the compound is able to oxidize the organic light-emitting medium even partially. However, the oxidizing dopant is preferably at least one compound selected from the group consisting of a quinone derivative, a metal halide, a Lewis acid, an organic acid, a metal halide salt, a Lewis acid salt, and an organic acid salt because these compounds are appropriately oxidative, and less promote crystallization of the low-molecular-weight organic luminescent material. More specifically, preferred oxidizing dopants include an antimony chloride ( $\text{SbCl}_3$ ),  $\text{C}_{60}$  (fullerene), a thioketone, TCNQ (7, 7, 8, 8 - tetracyanoquinodimethane), TCNE (tetracyanoethylene), a quinone derivative, a boron fluoride, a triphenylborane, and the like. Accordingly, in the present invention, even when a highly cohesive oxidizing dopant, for example, TCNC is used, crystallization of the oxidizing dopant can be prevented effectively since the oxidizing dopant is mixed uniformly with the low-molecular-weight organic luminescent material.

[0031] In addition, it is preferable that the addition amount of the oxidizing dopant have a value within the range of 0.01 to 50 weight% when the total of the materials constituting the organic light-emitting medium corresponds to 100 weight%. This is because oxidation may be insufficient to result in difficulty in low voltage driving of the organic EL element or decrease in the luminance thereof when the addition amount of the oxidizing dopant is less than 0.01 weight%, while the luminance or lifetime may be decreased when the addition amount of the oxidizing dopant is over 50 weight%. Therefore, in terms of more favorable balance of the luminance and the like, it is more preferable that the addition amount of the oxidizing dopant have a value within the range of 0.2 to 30 weight%, and much more preferable that the addition amount have a value within the range of 0.5 to 10 weight%.

[0032] In addition, as for the addition amount of the oxidizing dopant, it is preferable that the addition ratio between the low-molecular-weight organic luminescent material and the oxidizing dopant have a value within the range of 1:1 to 20:1 (molar ratio). When the addition ratio between the low-molecular-weight organic luminescent material and the oxidizing dopant is outside the range, the luminance or lifetime of the organic EL element tends to be decreased. Therefore, it is more preferable that the addition ratio between the low-molecular-weight organic luminescent material and the oxidizing dopant have a value within the range of 1:1 to 10:1 (molar ratio), and much

more preferable that the addition ratio have a value within the range of 1:1 to 5:1.

[0033] In addition, it is not always necessary that the oxidizing dopant be dispersed uniformly in the organic light-emitting medium, and instead, it is preferable to include the oxidizing dopant localized in the vicinity of the interface between the anode layer and the organic light-emitting medium. This arrangement makes it possible to practicably reduce the usage of the oxidizing dopant for obtaining the same oxidation effect. Accordingly, crystallization of the low-molecular-weight organic luminescent material can be prevented effectively with a favorable hole injecting property kept. It is to be noted that the usage of the oxidizing dopant can be reduced for obtaining the same degree of oxidation when the oxidizing dopant is localized in the vicinity of the interface between the anode layer and the organic light-emitting medium.

[0034] (Forming Method) Next, a method for forming the organic light-emitting medium will be described. For example, a known method such as a deposition method, a spin coating method, a casting method, or an LB method can be applied. In addition, as described above, it is preferable that the hole injecting region and the organic light-emitting medium be formed by the same method, and for example, in the case of forming the hole injecting region by a deposition method, it is preferable to form the organic light-emitting medium also by the deposition method.

[0035] In addition, it is preferable that the organic light-emitting medium be a deposited molecular film that is a thin film formed by deposition of a gas-phase material compound or a film formed by solidification of a solution-state or a liquid-phase material compound. This deposited molecular film can be distinguished normally from a thin film (accumulated molecular film) formed by an LB method in terms of differences in aggregation structure and high-order structure and functional differences caused by the structural differences. Further, the organic light-emitting medium can be formed also in such a way that a solution is prepared by dissolving an adhesive agent such as a resin and an organic luminescent material in a solvent and then applied by spin coating or the like to form a thin film.

[0036] (Film Thickness of Organic Light-Emitting Medium) The film thickness of the thus formed organic light-emitting medium is not particularly limited, and can be selected appropriately depending on the situation. However, it is preferable that the film thickness of the organic light-emitting medium have a value within the range of 5 nm to 5  $\mu$ m. This is because the luminance may be decreased when the film thickness of the organic light-emitting medium is less than 5 nm, while the value of the applied voltage tends to be increased when the film thickness of the organic light-emitting medium is over 5  $\mu$ m. Therefore, it is more preferable that the film thickness of the

organic light-emitting medium have a value within the range of 10 nm to 3  $\mu\text{m}$ , and much more preferable that the film thickness have a value within the range of 20 nm to 1  $\mu\text{m}$ .

[0037] (3) Electrodes

(Anode Layer) It is preferable that a metal, an alloy, an electrically conductive compound, or a mixture of these that has a large work function (for example, 4.0 eV or more) be used as the anode layer. Specifically, one kind of an indium tin oxide (ITO), an indium zinc oxide, tin, a zinc oxide, gold, platinum, palladium, and the like can be used by itself, or two or more kinds thereof can be combined and used. In addition, although the thickness of the anode layer is not particularly limited either, it is preferable that the thickness have a value within the range of 10 to 1000 nm, and more preferable that the thickness have a value within the range of 10 to 200 nm. Further, so as to efficiently extract light emitted from the organic light-emitting medium to the outside, it is preferable that the anode layer be substantially transparent, and more specifically that the light transmission have a value of 10 % or more.

[0038] (Cathode Layer) On the other hand, it is preferable that a metal, an alloy, an electrically conductive compound, or a mixture of these that has a small work function (for example, less than 4.0 eV) be used for the cathode layer. Specifically, one kind of magnesium, aluminum, indium, lithium, sodium, silver, and the like can be used by itself, or two or more kinds thereof can be combined and used. In addition, although the thickness of the cathode layer is not particularly limited either, it is preferable that the thickness have a value within the range of 10 to 1000 nm, and more preferable that the thickness have a value within the range of 10 to 200 nm.

[0039] [Second Embodiment] An organic EL element in Second Embodiment has the structure shown in FIG. 1 in a similar manner to the organic EL element in First Embodiment, and the organic EL element 100 in Second Embodiment is provided with an electron injecting region 14 including an electron transporting compound and a reducing dopant. Hereinafter, the electron injecting region 14 will be described which is a characteristic component in Second Embodiment, and the constitutions and manufacturing methods for the other components, for example, an anode layer 10 and a cathode layer 16, can be arranged in the same way as in First Embodiment.

[0040] (1) Electron Injecting Region

(Electron Transporting Compound) As the electron transporting compound, a wide range of compounds can be used as long as the compounds have a function of transferring electrons injected from the cathode to the organic light-emitting medium. Specifically, for example, an aromatic ring compound composed of an aromatic ring

containing no nitrogen (which may be simply referred to as a non-nitrogen-containing heterocyclic compound) and an organic compound including a nitrogen containing heterocyclic compound (which may be simply referred to as a nitrogen containing heterocyclic compound) can be cited.

[0041] 1) Non Nitrogen Containing Heterocyclic Compound

The non-nitrogen-containing heterocyclic compound is namely defined as a compound including an aromatic ring composed of carbon (C) and hydrogen (H) or a compound including an aromatic ring composed of carbon (C), hydrogen (H), and oxygen (O). However, a nitrogen atom is allowed to be included in the molecule except the aromatic ring, and it is preferable that aromatic rings containing no nitrogen be coupled with, for example, a nitrogen atom. In addition, a compound of an aromatic ring composed of carbon and hydrogen and a compound of an aromatic ring composed of carbon, hydrogen, and oxygen may be used independently or in combination. By using the non-nitrogen-containing heterocyclic compound together with the reducing dopant described below in this way, an excellent electron injecting property can be obtained, and the electron injecting region can be prevented from reacting with a constituent material of the adjacent light-emitting region. More specifically, the non-nitrogen-containing heterocyclic compound is composed of an aromatic ring composed of carbon and hydrogen or an aromatic ring composed of carbon, hydrogen, and oxygen, and includes no nitrogen-containing group, such as a nitrogen-containing aromatic ring and an electron withdrawing group (for example, a -CN group, a -NO<sub>2</sub> group, an amide group, and an imide group), and a charge transfer complex or an exciplex with a low luminance efficiency can be therefore prevented effectively from being produced at the interface between the electron injecting region and the light-emitting region.

[0042] Preferred non-nitrogen-containing heterocyclic compounds include an aromatic ring compound containing at least one aromatic ring selected from the group consisting of anthracene, fluorene, perylene, pyrene, phenanthrene, crycene, tetracene, rubrene, terphenylene, quarterphenylene, sexyphenylene, triphenylene, picene, colonel, diphenylanthracene, benz[a]anthracene, and binaphthalene. In addition, the non-nitrogen-containing heterocyclic compound further preferably has an aromatic ring having a styryl group substituted, an aromatic ring having a distyryl group substituted, or an aromatic ring having a tristyryl group substituted. The luminance and lifetime of the organic EL element can be further improved by having an aromatic ring having a styryl group substituted (including having a distyryl group substituted and having a tristyryl group substituted, and so on) as described above. Aromatic ring compounds

including a styryl-group substituted group as described above include, for example, aromatic ring compounds similar to the aromatic ring compounds represented by the general formulas (1) to (3), which are used for the organic light-emitting medium.

[0043] 2) Nitrogen Containing Heterocyclic Compound

In addition, a nitrogen-containing heterocyclic compound can be cited as the electron transporting compound. Even when the nitrogen-containing heterocyclic compound is used in this way, reaction with the organic light-emitting medium material can be suppressed effectively to obtain a high luminance by using a reducing dopant that has a work function of 2.9 eV or less among reducing dopants described below.

[0044] Such a nitrogen-containing heterocyclic compound is defined as a compound having a heterocyclic ring having a nitrogen atom, and specifically, a nitrogen-containing complex and a nitrogen-containing ring compound are cited. Preferred nitrogen-containing complexes include metal complexes with an 8-quinolinol derivative as a ligand and phthalocyanine derivatives. In addition, preferred nitrogen-containing ring compounds can include oxadiazole derivatives, thiadiazole derivatives, triazole derivatives, quinoxaline derivatives, quinoline derivatives, and the like. Further, it is also preferable to use anthrone derivatives, fluorenylidene methane derivatives, carbodiimides, and heterocyclic tetracarboxylic anhydrides such as naphthaleneperylene as the nitrogen-containing heterocyclic compound.

[0045] (Reducing Dopant) The electron injecting region in Second Embodiment is characterized by including a reducing dopant as well as the electron transporting compound.

[0046] 1) Type

The reducing dopant is defined as a material is capable of reducing the electron transporting material when the electron transporting material is oxidized. Therefore, the type of the reducing dopant is not particularly limited as long as the reducing dopant has a certain degree of reducing property. However, specifically, it is preferable that the reducing dopant be at least one material selected from the group consisting of alkali metals, alkali-earth metals, rare-earth metals, oxides of alkali metals, halides of alkali metals, oxides of alkali-earth metals, halides of alkali-earth metals, oxide of rare-earth metals, and halides of rare-earth metals.

[0047] In addition, preferred alkali metals include, for example, Li (lithium, work function: 2.93 eV), Na (sodium, work function: 2.36 eV), K (potassium, work function: 2.3 eV), Rb (rubidium, work function: 2.16 eV), and Cs (cesium, work function: 1.95 eV). It is to be noted that the values of the work functions in the parentheses are mentioned in Chemical Handbook (Basic Edition II, p. 493, edited by the Chemical

Society of Japan), and so on. In addition, preferred alkali-earth metals include, for example, Ca (calcium, work function: 2.9 eV), Mg (magnesium, work function: 3.66 eV), Ba (barium, work function: 2.52 eV), and Sr (strontium, work function: 2.0 to 2.5 eV). It is to be noted that the value of the work function of strontium is mentioned in Physics of Semiconductor Devices (N. Y. Wiley p. 366 (1969)). In addition, preferred rare-earth metals include, for example, Yb (ytterbium, work function: 2.6 eV), Eu (europium, work function: 2.5 eV), Gd (gadolinium, work function: 3.1 eV), and Er (erbium, work function: 2.5 eV).

[0048] In addition, preferred alkali metal oxides include, for example,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiO}$ , and  $\text{NaO}$ . In addition, preferred alkali-earth metal oxides include, for example,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BeO}$ , and  $\text{MgO}$ . In addition, preferred halides of alkali metals include, for example,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$ , and  $\text{NaCl}$  in addition to fluorides such as  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ , and  $\text{KF}$ . In addition, preferred halides of alkali metals include, for example, fluorides such as  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ , and  $\text{BeF}_2$ , and halides other than the fluorides.

[0049] In addition, preferred reducing dopants also include an aromatic compound with an alkali metal coordinate. This aromatic compound with an alkali metal coordinate is represented, for example, by the following general formula (5):



where A in the general formula (5) is an alkali metal. In addition,  $\text{A}^{20}$  is an aromatic compound having 10 to 40 carbon atoms. Aromatic compounds represented by this formula (5) include, for example, anthracene, naphthalene, diphenylanthracene, terphenyl, quarterphenyl, quinquephenyl, sexyphenyl, and derivatives of these.

#### [0050] 2) Addition Amount

In addition, it is preferable that the addition amount of the reducing dopant in the electron injecting region have a value within the range of 0.01 to 50 weight% when the total of the materials constituting the electron injecting region corresponds to 100 weight%. The luminance or lifetime of the organic EL element tends to be decreased when the addition amount of the reducing dopant is less than 0.01 weight%, while the luminance or lifetime tends to be decreased when the addition amount of the reducing dopant is over 50 weight%. Therefore, in terms of more favorable balance of the luminance and the lifetime, it is more preferable that the addition amount of the reducing dopant have a value within the range of 0.2 to 20 weight%.

[0051] In addition, as for the addition amount of the reducing dopant, it is preferable that the addition ratio between the electron transporting compound and the reducing dopant have a value within the range of 1:20 to 20:1 (molar ratio). When the addition ratio between the electron transporting compound and the reducing dopant is outside the



range, the luminance or lifetime of the organic EL element tends to be decreased. Therefore, it is more preferable that the addition ratio between the electron transporting compound and the reducing dopant have a value within the range of 1:10 to 10:1 (molar ratio), and much more preferable that the addition ratio have a value within the range of 1:5 to 5:1.

[0052] (Electron Affinity) In addition, it is preferable that the electron affinity of the electron injecting region in Second Embodiment have a value within the range of 1.8 to 3.6 eV. The electron injecting property is decreased to tend to result in increase in driving voltage and decrease in luminance efficiency when the value of the electron affinity is less than 1.8 eV, while a complex with a low luminance efficiency is easily produced or generation of blocking junction can be effectively suppressed when the value of the electron affinity is over 3.6 eV. Therefore, it is more preferable that the electron affinity of the electron injecting region have a value within the range of 1.9 to 3.0 eV, and much more preferable that the electron affinity have a value within the range of 2.0 to 2.5 eV. In addition, the difference in electron affinity between the electron injecting region and the organic light-emitting medium have a value of 1.2 eV or less, and more preferable that the difference have a value of 0.5 eV or less. The smaller this difference in electron affinity is, the more easily electrons are injected from the electron injecting region to the organic light-emitting medium, which leads to an organic EL element that is capable of fast response.

[0053] (Glass Transition Point) In addition, it is preferable that the glass transition point (glass transition temperature) of the electron injecting region in Second Embodiment have a value of 100°C or more, and more preferable that the glass transition point have a value within the range of 105 to 200°C. By limiting the glass transition point of the electron injecting region in this way, the allowable temperature limit of the organic EL element 100 can be easily made 85°C or more. Therefore, even when current is injected from the current injecting region to the organic light-emitting medium to generate Joule heat during emitting light, the electron injecting region less tends to be broken in a short period of time, and the lifetime of the organic EL element can be made longer. It is to be noted that the glass transition temperature of the electron injecting region can be obtained as the changing point of the specific heat from a specific heat curve that is obtained when the components constituting the electron injecting region are heated under the condition of a heating rate of 10 °C/minute in a nitrogen flow by using a differential scanning calorimeter (DSC).

[0054] (Energy Gap) In addition, it is preferable that the energy gap (band gap energy) of the electron injecting region in Second Embodiment have a value of 2.7 eV or more,

and more preferable that the energy gap have a value of 3.0 eV or more. When the value of the energy gap is made large to be a predetermined value or more, for example, 2.7 eV or more in this way, fewer holes pass through the organic light-emitting medium and move into the electron injecting region. Accordingly, the recombination efficiency of holes and electrons can be improved to enhance the luminance of the organic EL element and prevent the electron injecting region itself from emitting light.

[0055] (Structure of Electron Injecting Region) In addition, the structure of the electron injecting region in Second Embodiment is not particularly limited either, not limited to a single-layer structure, and may have a two-layer structure or a three-layer structure. In addition, although the thickness of the electron injecting region is not particularly limited, it is preferable that the thickness have a value, for example, within the range of 0.1 nm to 1  $\mu$ m, and more preferable that the thickness have a value within 1 to 50 nm.

[0056] (Forming Method for Electron Injecting Region) Next, a method for forming the electron injecting region will be described. The method for forming the electron injecting region is not particularly limited as long as a thin film layer that has a uniform thickness can be formed, and for example, a known method such as a deposition method, a spin coating method, a casting method, or an LB method can be applied. It is to be noted that it is preferable that the aromatic ring compound containing no nitrogen atom and the reducing dopant be deposited simultaneously, and this deposition method will be described in detail in Third Embodiment.

[0057] In addition, it is preferable that the forming method for the electron injecting region be the same as that for the organic light-emitting medium. For example, in the case of forming the organic light-emitting medium by a deposition method, it is preferable to form the electron injecting region also by the deposition method. The electron injecting region and the organic light-emitting medium can be formed continuously when the same method is used in this way, which is advantageous for simplification of the equipment and shortening of the production time. In addition, since the electron injecting region and the organic light-emitting medium have fewer chances to be oxidized, it is also possible to improve the luminance of the organic EL element.

[0058] [Third Embodiment] Next, Third Embodiment of the present invention will be described with reference to FIGS. 2 and 3. Third Embodiment provides a method for manufacturing an organic EL element, where the composition ratio of the constituent materials can be made uniform even when the organic light-emitting medium and the like have a large area, variations in the driving voltages of organic EL elements can be reduced to make the lifetimes uniform, and a small footprint can be achieved. It is to

be noted that it goes without saying that Third Embodiment includes the step of oxidizing the low-molecular-weight organic luminescent material in the vicinity of the anode layer 10 and the organic light-emitting medium.

[0059] More specifically, a method for depositing a thin film layer for an organic EL element, where a vacuum deposition apparatus 201, as shown in FIGS. 2 and 3, is used as an example to carry out deposition by evaporating and different deposition materials simultaneously from a plurality of deposition sources 212A to 212F arranged opposite to a substrate 203, is characterized in that deposition is carried out while rotating the substrate 203 on its axis with the substrate 203 provided with a rotation axis line 213A for rotating the substrate 203 on its axis and with each of the deposition sources 212A to 212F arranged in a position away from the rotation axis line 213A of the substrate 203.

[0060] Here, the vacuum deposition apparatus 201 shown in FIGS. 2 and 3 is arranged to include a vacuum chamber 210, a substrate holder 211 placed in the upper portion in the vacuum chamber 210 for fixing the substrate 203, the plurality of (six) deposition sources 212A to 212F arranged opposite below the substrate holder 211 for being filled with deposition materials. Inside this vacuum chamber 210, the pressure can be kept reduced to a predetermined pressure by an evacuation means (not shown in the figure). It is to be noted that although the six deposition sources are shown in the figure, the number of deposition sources is not limited to this, and may be five or less, or seven or more.

[0061] In addition, the substrate holder 211 is provided with a holding portion 212 for supporting a peripheral edge of the substrate 203, and is arranged to keep the substrate 203 horizontal in the vacuum chamber 210. On the central portion of the top surface of this substrate holder 211, a rotation axis portion 213 for rotating the substrate 203 (on its axis) is provided in a vertical direction. A motor 214 that is a rotating means is connected to this rotation axis portion 213 so that the substrate 203 held in the substrate holder 211 rotates on the rotation axis portion 213 by rotation of the motor 214 together with the substrate holder 211. More specifically, a rotation axis line 213A by the rotation axis portion 213 is set in the center of the substrate 203.

[0062] Next, a method for forming the organic light-emitting medium 12 and the electron injecting region 14 on the substrate 203 with the use of the vacuum deposition apparatus 201 arranged as described above will be specifically described. First, the substrate 203 in the shape of a square planar as shown in FIG. 2 is prepared, and this substrate 203 is caught together by the holding portion 212 of the substrate holder 211 to be made horizontal. This is shown, in this regard, by the substrate 203 shown in FIG. 2 kept horizontal.

[0063] Here, after the two adjacent deposition sources 212B and 212 C and the deposition source 212D on an imaginary circle 221 are filled with an electron transporting compound, a reducing dopant, and an oxidizing dopant, respectively, the pressure in the vacuum chamber 210 is reduced by an evacuation means until reaching a predetermined vacuum degree, for example,  $1.0 \times 10^{-4}$  Torr. It is to be noted that when the organic light-emitting medium 12 or the like is formed, it is also preferable to deposit two or more kinds of electron transporting compounds or it is also preferable to deposit a hole transporting compound and an electron transporting compound uniformly in combination, and further increase the concentration of the electron transporting compound nearer a cathode with respect to the hole transporting compound.

[0064] Next, the deposition sources 212B to 212D are each heated to deposit the electron transporting compound and the oxidizing dopant when the organic light-emitting medium 12 is formed, or to deposit the electron transporting compound the reducing dopant when the electron injecting region 14 is formed, and while the motor 214 to rotate the substrate 203 along the rotation axis line 213A is rotated at a predetermined rate, for example, 1 to 100 rpm. In this way, the electron transporting compound, the reducing dopant, and the like are deposited simultaneously while rotating the substrate 203 on its axis to form the organic light-emitting medium 12 or the electron injecting region 14.

[0065] In this case, when the organic light-emitting medium 12 is formed, a portion of the organic light-emitting medium 12 in contact with the anode layer 10 will be oxidized in order to improve hole injection from the anode layer 10. Although this oxidation method is not particularly limited, it is preferable to, for example, carry out the following first to fourth methods each independently or appropriately in combination.

[0066] 1) First Method

The electron transporting compound in the vicinity of the interface between the anode layer 10 and the organic light-emitting medium can be partially oxidized, with the total of the deposition rates of the electron transporting compound and the oxidizing dopant kept a constant rate, by making the deposition rate of the oxidizing dopant larger than the deposition rate of the electron transporting compound in the vicinity of the interface between the anode layer 10 and the organic light-emitting medium and thereafter decreasing the deposition rate of the oxidizing dopant gradually while increasing the deposition rate of the electron transporting compound.

[0067] 2) Second Method

The electron transporting compound in the vicinity of the interface between the anode

layer 10 and the organic light-emitting medium can be partially oxidized selectively by depositing the electron transporting compound with the oxidizing dopant in advance present (applied) on the anode layer 10.

[0068] 3) Third Method

Partial oxidation of the electron transporting compound in the vicinity of the interface between the anode layer 10 and the organic light-emitting medium can be achieved in an atmospheric pressure, that is, in an oxidizing atmosphere including a relatively large amount of oxygen at the start of depositing the electron transporting compound, and thereafter in a reduced pressure, that is, in a non-oxidizing condition including a relatively small amount of oxygen.

[0069] 4) Fourth Method

Partial oxidation of the electron transporting compound in the vicinity of the interface between the anode layer 10 and the organic light-emitting medium can be achieved at a high substrate temperature, that is, in a relatively oxidizing atmosphere at the start of depositing the electron transporting compound, and thereafter at a low substrate temperature, that is, in a relatively non-oxidizing condition.

[0070] In addition, as shown in FIG. 3, the deposition sources 212B and 212 C are provided in the positions displaced by a predetermined distance M in a horizontal direction. Therefore, the incidence angles of the electron transporting compound and the reducing dopant to the substrate 203 can be changed with regularity by rotation of the substrate 203. Accordingly, the deposition materials can be deposited uniformly to the substrate 203, and a thin film layer can be certainly formed where the composition ratio of the deposition materials is uniform, for example, the irregularity in concentration is  $\pm 10\%$  (mol basis) in the film surface of the electron injecting layer 14. In addition, there is no need to revolve the substrate 203 by carrying out deposition in this way. Therefore, space or equipment for revolution is not necessary, and deposition can be carried out economically with the minimum space. It is to be noted that revolving the substrate indicates that rotating the substrate around a rotation axis that is present somewhere other than the substrate, which requires a larger space than the case of rotating on its axis.

[0071] In addition, when the manufacturing method in Third Embodiment is implemented, the shape of the substrate 203 is not particularly limited. However, for example, when the substrate 203 has a shape of a rectangular flat plate as shown in FIG. 2, it is preferable that the plurality of deposition sources 212A to 212F be arranged along the circumference of the imaginary circle 221 with the rotation axis line 213A of this substrate 203 as a center and that  $M > (1/2) \times L$  be satisfied when the radius of the

imaginary circle 221 and the length of a side of the substrate 203 are denoted by M and L, respectively. It is to be noted that when the respective sides of the substrate 203 have not the same length but different lengths, the length of the longest side is denoted by L. Since this arrangement allows the incidence angles of the deposition materials from the plurality of deposition sources 212A to 212F to the substrate 203 to be equal to each other, the composition ratio of the deposition materials can be controlled more easily. In addition, since this arrangement evaporates the deposition materials at certain incidence angles to the substrate 203, no vertical incidence will occur, and the uniformity of the composition rate in the film surface can be further improved.

[0072] In addition, when the manufacturing method in Third Embodiment is implemented, it is preferable that the plurality of deposition sources 212A to 212F be arranged on the circumference of the imaginary circle 221 with the rotation axis line 213A of the substrate 203 as a center as shown in FIG. 2 and that each of the deposition sources 212A to 212F be arranged at an angle of  $360^\circ/n$  from the center of the imaginary circle 221 when the arranged number (the number) of plural deposition sources 212A to 212F is denoted by n. For example, in the case of arranging six deposition sources 212, it is preferred that the deposition sources be arranged at an angle of  $60^\circ$  from the center of the imaginary circle 221. Since this arrangement allows the plurality of deposition materials to be deposited to overlap sequentially for each portion of the substrate 203, a thin film layer in which the composition ratio varies regularly in the direction of the film thickness can be formed easily.

[0073] Examples of practicing this invention under specific conditions have been described in the described embodiments. However, various changes can be made for the embodiments. For example, although the organic light-emitting medium and the electron injecting region are separately provided in the embodiments described above, an organic light-emitting medium and an electron injecting region may be brought together to form one layer. In addition, any appropriate layer, for example, an organic semiconductor layer, an inorganic semiconductor layer, or an adhesion improving layer may be inserted between the cathode layer and the anode layer.

[0074]

[Examples] [Example 1]

#### (1) Preparation for Manufacturing Organic EL Element

In manufacturing an organic EL element of Example 1, a transparent electrode film of an ITO was first formed as an anode layer on a 1.1 mm thick transparent glass substrate of 200 mm by 200 mm. Next, ultrasonic cleaning was carried out with isopropyl alcohol, drying in a N<sub>2</sub> (nitrogen gas) atmosphere was further carried out, and cleaning

was then carried out with the use of UV (ultraviolet) and ozone further for 10 minutes. Hereinafter, the glass substrate and the anode layer are collectively referred to as a substrate. Next, the cleaned substrate was placed in a substrate holder of a vacuum chamber in a vacuum deposition apparatus (from ULVAC, Inc.), and deposition sources were each filled with organic light-emitting medium materials (DPVTP and DDQ) for the vicinity of the interface, light-emitting medium materials (DPVTP and DPAVBi), a material (Alq) for the electron injecting region, and cathode layer materials (aluminum and lithium). It is to be noted that the structure formulas of DPVTP, DDQ, and DPAVBi are represented by the following formulas (6), (7), and (8), respectively.

[0075]

[Chemical formula 8]

[0076]

[Chemical formula 9]

[0077]

[Chemical formula 10]

[0078] (2) Manufacture of Organic EL Element

Next, after reducing the pressure in the vacuum chamber until reaching a vacuum of  $1 \times 10^{-8}$  Torr, a layer 100 Å thick in the vicinity of the interface, a light-emitting medium 400 Å thick, an electron injecting region 200 Å thick, and a cathode layer 2000 Å thick were sequentially stacked on the anode layer of the substrate to obtain an organic EL element. In addition, when the organic light-emitting medium was formed, DPVTP and DDQ were deposited simultaneously in accordance with the method shown in Third Embodiment, where the deposition rate of DPVTP was made 50 Å/sec and the deposition rate of DDQ was made 10 Å/sec. Also, when the electron transporting region was formed, DPVTP and DPAVBi were deposited simultaneously, where the deposition rate of DPAVTP was made 50 Å/sec and the deposition rate of DPAVBi was made 1 Å/sec. In addition, the deposition rate of Alq was made 2 Å/sec. Further, when the cathode layer was formed, aluminum and lithium were deposited simultaneously, where the deposition rate of aluminum was made 10 Å/sec and the deposition rate of lithium was made 0.1 Å/sec. It is to be noted that the organic EL element was manufactured without breaking the vacuum once from the formation of the organic light-emitting medium to the formation of the cathode layer.

[0079] (3) Evaluation of Organic EL Element

With the cathode layer as a minus (-) electrode and the anode layer as a plus (+) electrode in the obtained organic EL element, a direct-current voltage of 6 V was applied between the electrodes. The current density in this case was  $1.5 \text{ mA/cm}^2$ , the



luminance at that time was 64 cd/m<sup>2</sup>, and the luminescent color was a blue color.

[0080] [Example 2] In Example 2, an organic EL element was manufactured in the same way as in Example 1 but using TPD represented by the following formula (9) and DDQ as organic light-emitting medium materials for the vicinity of the interface in Example 1, then using TPD (100 Å thick) by itself that is a hole transporting material, and then using the same light-emitting medium materials as those in Example 1, and a direct-current voltage of 6 V was applied to evaluate the emitting state. The result was that the current density was 2.1 mA/cm<sup>2</sup>, the luminance at that time was 65 cd/m<sup>2</sup>, and the luminescent color was a blue color.

[0081]

[Chemical formula 11]

[0082] [Example 3] In Example 3, an organic EL element was manufactured in the same way as in Example 1 but using SA-1 represented by the following formula (10) instead of DPVTP in the both of the organic light-emitting medium materials for the vicinity of the interface and the light-emitting medium materials in Example 1, and a direct-current voltage of 6 V was applied to evaluate the emitting state. The result was that the current density was 1.6 mA/cm<sup>2</sup>, the luminance at that time was 59 cd/m<sup>2</sup>, and the luminescent color was a blue color.

[0083]

[Chemical formula 12]

[0084] [Example 4] in Example 4, an organic EL element was manufactured in the same way as in Example 1 but using SA-2 represented by the following formula (11) instead of DPVTP in the both of the organic light-emitting medium materials for the vicinity of the interface and the light-emitting medium materials in Example 1, and a direct-current voltage of 6 V was applied to evaluate the emitting state. The result was that the current density was 1.6 mA/cm<sup>2</sup>, the luminance at that time was 59 cd/m<sup>2</sup>, and the luminescent color was a blue color.

[0085]

[Chemical formula 13]

[0086] [Example 5] In Example 5, an organic EL element was manufactured in the same way as in Example 1 but using no DPAVBi in the organic light-emitting medium in Example 1, and a direct-current voltage of 6 V was applied to evaluate the emitting state. The result was that the current density was 1.1 mA/cm<sup>2</sup>, the luminance at that time was 24 cd/m<sup>2</sup>, and the luminescent color was a blue color.

[0087] [Example 6] In Example 6, an organic EL element was manufactured in the same way as in Example 1 but depositing DPVTP and Alq simultaneously instead of DPVTP

and DPAVBi in the organic light-emitting medium in Example 1, and a direct-current voltage of 6 V was applied to evaluate the emitting state. It is to be noted that the deposition rates of DPVTP and Alq were each made 25 Å/sec. The result was that the current density was 1.1 mA/cm<sup>2</sup>, the luminance at that time was 22 cd/m<sup>2</sup>, and the luminescent color was a green color.

[0088] [Example 7] In Example 7, an organic EL element was manufactured in the same way as in Example 1 but gradually decreasing the deposition rate of DPVTP and gradually increasing the deposition rate of Alq while the total of the deposition rates of DPVTP and Alq is kept 50 Å/sec instead of simultaneously depositing DPVTP and DPAVBi in the organic light-emitting medium in Example 1 at the constant deposition rates. More specifically, deposition was carried out in such a way that only DPVTP was deposited at 50 Å/sec at the start of forming the organic light-emitting medium and the deposition rate of DPVTP was gradually decreased, while simultaneous deposition of Alq was started and the deposition rate of Alq was controlled to be 50 Å/sec at the time when the thickness of the organic light-emitting medium was 400 Å. Then, a direct-current voltage of 6 V was applied in the same way as in Example 1 to evaluate the emitting state. The result was that the current density was 1.2 mA/cm<sup>2</sup>, the luminance at that time was 25 cd/m<sup>2</sup>, and the luminescent color was a green color.

[0089] [Example 8] In Example 8, an organic EL element was manufactured in the same way as in Example 1 but depositing DPVTP and Cs simultaneously instead of Alq in the material for the electron injecting region in Example 1. In this case, the deposition rates of DPVTP and Cs were 50 Å/sec and 10 Å/sec, respectively. Then, in the same way as in Example 1, a direct-current voltage of 6 V was applied to evaluate the emitting state. The result was that the current density was 1.4 mA/cm<sup>2</sup>, the luminance at that time was 31 cd/m<sup>2</sup>, and the luminescent color was a blue color.

[0090] [Comparative Example 1] In Comparative Example 1, an organic EL element was manufactured in the same way as in Example 1 but carrying out no simultaneous deposition of DDQ in the organic light-emitting medium in Example 1 and carrying out no oxidation of DPVTP, and a direct-current voltage of 6 V was applied to evaluate the emitting state. The result was that the current density was significantly low, which was 0.3 mA/cm<sup>2</sup>, the luminance at that time was 11 cd/m<sup>2</sup>, and the luminescent color was a blue color.

[0091] [Comparative Example 2] In Comparative Example 2, an organic EL element was manufactured in the same way as in Example 1 but using only TPD instead of DPVTP and DDQ in the organic light-emitting medium in Example 1, and a direct-current voltage of 6 V was applied to evaluate the emitting state. The result was

that the current density was significantly low, which was  $0.8 \text{ mA/cm}^2$ , the luminance at that time was  $30 \text{ cd/m}^2$ , and the luminescent color was a blue color.

[0092] [Comparative Example 3] In Comparative Example 3, an organic EL element was manufactured in the same way as in Example 1 but using no DDQ in the organic light-emitting medium and no DPAVBi in the electron transporting region in Example 1, and a direct-current voltage of 6 V was applied to evaluate the emitting state. The result was that the current density was significantly low, which was  $0.3 \text{ mA/cm}^2$ , the luminance at that time was  $7 \text{ cd/m}^2$ , and the luminescent color was a blue color.

[0093]

[Effect of the Invention] As described in detail above, according to the organic EL element of the present invention, the oxidation of the low-molecular-weight organic luminescent material in the vicinity of the interface between the anode layer and the organic light-emitting medium with the use of an oxidizing dopant or the like allows improvement in luminous efficiency (a luminance of  $30 \text{ cd/m}^2$  or more as an example) to be achieved in low voltage driving (a direct-current voltage of 7 V or less as an example).

[0094] In addition, according to the method for manufacturing the organic EL element of the present invention, including the step of oxidizing the low-molecular-weight organic luminescent material in the vicinity of the interface between the anode layer and the organic light-emitting medium allows an organic EL element that has a high luminous efficiency (a luminance of  $30 \text{ cd/m}^2$  or more as an example) in low voltage driving (a direct-current voltage of 7 V or less as an example) to be provided efficiently.

[Brief Description of the Drawings]

[FIG. 1] a cross-section view for organic EL elements in First and Second Embodiments

[FIG. 2] a perspective view of a vacuum deposition apparatus in Third Embodiment

[FIG. 3] a cross-section view of the vacuum deposition apparatus in Third Embodiment

[FIG. 4] a cross-section view of a conventional organic EL element (No. 1)

[FIG. 5] a cross-section view of a conventional organic EL element (No. 2)

[Explanation of the Reference Numerals and Signs]

- 10 anode layer
- 12 organic light-emitting medium
- 14 electron injecting region
- 16 cathode layer
- 18 hole injecting and transporting layer
- 20 light-transmitting substrate (glass substrate)
- 30 substrate

100, 102, 104    organic EL elements  
201       vacuum deposition apparatus  
203       substrate  
210       vacuum chamber  
211       substrate holder  
212       holding portion  
212A to 212F    deposition sources  
213       rotation axis portion  
213A       rotation axis line  
214       motor  
221       imaginary circle